

## Bibliographic Fields

## Document Identity

(19)【発行国】	(19) [Publication Office]
日本国特許庁 (JP)	Japan Patent Office (JP)
(12)【公報種別】	(12) [Kind of Document]
公開特許公報 (A)	Unexamined Patent Publication (A)
(11)【公開番号】	(11) [Publication Number of Unexamined Application]
特開 2003-270756 (P 2003-270756 A)	Japan Unexamined Patent Publication 2003 - 270756 (P2003 - 270756A )
(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成15年9月25日 (2003. 9. 25)	Heisei 15 year September 25 day (2003.9 . 25)

## Public Availability

(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成15年9月25日 (2003. 9. 25)	Heisei 15 year September 25 day (2003.9 . 25)

## Technical

(54)【発明の名称】	(54) [Title of Invention]
銀塩光熱写真ドライイメージング材料及び画像形成方法	SILVER SALT OPTICAL THERMAL PHOTOGRAPH DRY IMAGING MATERIAL AND IMAGE FORMATION METHOD
(51)【国際特許分類第 7 版】	(51) [International Patent Classification, 7th Edition]
G03C 1/498 504	G03C 1/4 98 504
501	501
502	502
5/08 351	5/08351
【FI】	[FI]
G03C 1/498 504	G03C 1/4 98 504
501	501
502	502
5/08 351	5/08351
【請求項の数】	[Number of Claims]
13	13
【出願形態】	[Form of Application]
OL	OL
【全頁数】	[Number of Pages in Document]
36	36
【テーマコード(参考)】	[Theme Code (For Reference)]

2H123

## 【F ターム(参考)】

2H123 AB00 AB01 AB03 AB23 AB25 BA00  
BA14 BB00 BB25 BB27 BB39 CA00 CA22  
CB00 CB03

## Filing

## 【審査請求】

未請求

## (21)【出願番号】

特願2002-69996(P2002-69996)

## (22)【出願日】

平成14年3月14日(2002. 3. 14)

## Parties

## Applicants

## (71)【出願人】

## 【識別番号】

000001270

## 【氏名又は名称】

コニカ株式会社

## 【住所又は居所】

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

## Inventors

## (72)【発明者】

## 【氏名】

ソク マン ホー キムラ

## 【住所又は居所】

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

## Abstract

## (57)【要約】

## 【課題】

高感度でカブリが低く、Dmax が高く、照度不軌に優れ、保存安定性及び現像後の画像保存性が良好の銀塩光熱写真ドライイメージング材料とその画像形成方法を提供することにある。

## 【解決手段】

2 H123

## [F Term (For Reference)]

2 H123 AB00 AB01 AB03 AB23 AB25 BA 00 BA 14 BB00  
BB25 BB27 BB39 CA00 CA22 CB00 CB03

## [Request for Examination]

Unrequested

## (21) [Application Number]

Japan Patent Application 2002 - 69996 (P2002 - 69996 )

## (22) [Application Date]

Heisei 14 year March 14 day (2002.3 . 14)

## (71) [Applicant]

## [Identification Number]

000001270

## [Name]

KONICA CORPORATION (DB 69-055-2815 )

## [Address]

Tokyo Prefecture Shinjuku-ku Nishishinjuku 1-26-2

## (72) [Inventor]

## [Name]

ソク man Ho Kimura

## [Address]

Inside of Tokyo Prefecture Hino City Sakura-cho 1 Konica  
Corporation (DB 69-055-2815 )

## (57) [Abstract]

## [Problems to be Solved by the Invention]

fog is low with high sensitivity, Dmax is high, is superior in illumination lawlessness, image storage property after storage stability and development is the silver salt optical thermal photograph dry imaging material of satisfactory and to offer image formation method.

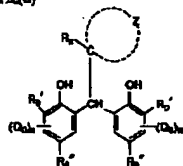
## [Means to Solve the Problems]

支持体上に有機銀塩、バインダー及び感光性ハロゲン化銀を含有する感光層を少なくとも 1 層有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、該感光層が化学増感が施され、下記一般式 (I) で表される抑制剤、下記一般式 (S)(T)(A) で表される還元剤を含有することを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

一般式 (I)  $R-(CO-O-M)_{n0}$

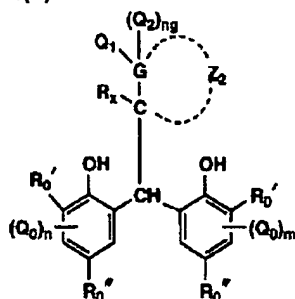
【化 1】

一般式 (S)



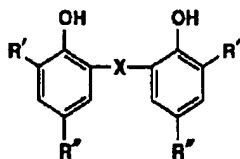
【化 2】

一般式 (T)



【化 3】

一般式 (A)



## Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子及び感光性ハロゲン化銀粒子を含有する感光性乳剤、銀イオン還元剤、バインダー及び架橋剤を含有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、該感光性乳剤中の不安定な銀

reductant which is displayed with suppressant, below-mentioned General Formula (S)(T)(A) to which said photosensitive layer chemical sensitization is administered in silver salt optical thermal photograph dry imaging material which 1 layer possesses photosensitive layer which contains organic silver salt, binder and photosensitive silver halide on support at least, is displayed with the below-mentioned General Formula (I) is contained silver salt optical thermal photograph dry imaging material. which is made feature

General Formula (I)  $R-(CO-O-M)_{n0}$

[Chemical Formula 1]

[Chemical Formula 2]

[Chemical Formula 3]

[Claim(s)]

[Claim 1]

At least compound which possesses unstable silver ion in said photosensitive emulsion and the carboxyl group 2 or more which forms complex in silver salt optical thermal photograph dry imaging material which contains photo-insensitive aliphatic carboxylic acid silver salt particle and photosensitive

イオンと錯体を形成するカルボキシル基 2 個以上を有する化合物又はその無水物の少なくとも一種を含有することを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【請求項 2】

少なくとも非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子及び感光性ハロゲン化銀粒子を含有する感光性乳剤、銀イオン還元剤、バインダー及び架橋剤を含有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、該感光性乳剤中の不安定な銀イオンと錯体を形成する下記一般式(1)で表される化合物又はその無水物の少なくとも一種を含有することを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

一般式(1)  $R-(CO-O-M)_{n0}$

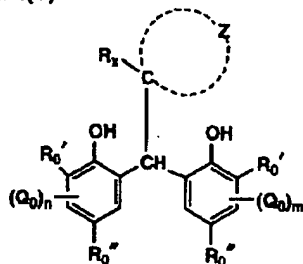
〔式中、R は連結できる原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基又は互いに結合して環を形成することができる原子群を表す。M は水素原子、金属原子、四級アンモニウム基又はホスホニウム基を表す。n0 は 2~20 の整数を表す。〕

【請求項 3】

少なくとも非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子及び感光性ハロゲン化銀粒子を含有する感光性乳剤、銀イオン還元剤及びバインダーを含有する感光性層を支持体上に少なくとも一層有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、該銀イオン還元剤の少なくとも一種が下記一般式(S)で表される化合物の少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【化 1】

一般式(S)



〔式中、Z は炭素原子とともに 3~10 員の非芳香族環を構成するのに必要な原子群を表し、R\_x は

emulsion, silver ion reductant, binder and crosslinking agent which contain photosensitive silver halide particle, or at least one kind of anhydride is contained silver salt optical thermal photograph dry imaging material. which is made feature

[Claim 2]

At least compound which is displayed with unstable silver ion in said photosensitive emulsion and below-mentioned General Formula (1) which forms complex in silver salt optical thermal photograph dry imaging material which contains photo-insensitive aliphatic carboxylic acid silver salt particle and the photosensitive emulsion, silver ion reductant, binder and crosslinking agent which contain photosensitive silver halide particle, or at least one kind of anhydride is contained silver salt optical thermal photograph dry imaging material. which is made feature

General Formula (1)  $R-(CO-O-M)_{n0}$

{In Formula, R connecting to atom, aliphatic group, aromatic group, heterocyclic group or each other which can be connected, displays atom group which can form ring. M displays hydrogen atom, metal atom, quaternary ammonium group or phosphonium group. n0 displays integer 2 - 20. }

[Claim 3]

At least, at least one kind of said silver ion reductant being below-mentioned General Formula (S) photo-insensitive aliphatic carboxylic acid silver salt particle and photosensitive emulsion, silver ion reductant which contains photosensitive silver halide particle and the photosensitive layer which contains binder at least one layer in silver salt optical thermal photograph dry imaging material which it possesses on support, it is a at least one kind of compound which is displayed and silver salt optical thermal photograph dry imaging material. which is stated in Claim 1 or 2 which is made feature

[Chemical Formula 1]

{In Formula, Z with carbon atom displays atom group which is necessary in order for 3 - 10 -member to form nonaromatic

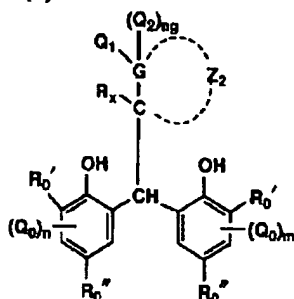
水素原子、又はアルキル基を表す。 $R_0'$ 、 $R_0''$  は水素原子、アルキル基、アリール基、または複素環基を表し、 $Q_0$  はベンゼン環上に置換可能な基を表し、 $n$  及び  $m$  は 0~2 の整数を表す。複数の  $Q_0$  は同じでも異なっても良い。]

【請求項 4】

一般式(S)で表される化合物が下記一般式(T)で表されることを特徴とする請求項 3 に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【化 2】

一般式(T)



[式中、 $Q_1$  はハロゲン原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環基を表し、 $Q_2$  は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環基を表す。 $G$  は窒素原子又は炭素原子を表すが、 $G$  が窒素原子の場合、 $ng$  は 0 であり、 $G$  が炭素原子の場合、 $ng$  は 0 又は 1 である。 $Z_2$  は炭素原子、及び  $G$  とともに 3~10 員の非芳香族環を構成するのに必要な原子群を表す。 $R_0'$ 、 $R_0''$ 、 $R_n$ 、 $Q_0$ 、 $n$ 、及び  $m$  は一般式(S)におけるものと同義である。]

【請求項 5】

一般式(S)又は一般式(T)の非芳香族環が 6 員環であることを特徴とする請求項 3 又は 4 に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【請求項 6】

銀塗布量が  $0.5\text{g/m}^2$  以上  $1.5\text{g/m}^2$  以下であることを特徴とする請求項 1~5 のいずれか 1 項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【請求項 7】

少なくとも非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子及び感光性ハロゲン化銀粒子を含有する感光性乳剤、銀イオン還元剤及びバインダーを含有する感光性層を支持体上に少なくとも一層有す

ring,  $R_n$  displays hydrogen atom, or alkyl group.  $R_0'$ ,  $R_0''$  displays hydrogen atom, alkyl group, aryl group, or heterocyclic group,  $Q_0$  displays the substitutable group on benzene ring,  $n$  and  $m$  displays integer 0 - 2.  $Q_0$  of multiple is good being being same, differing. }

[Claim 4]

compound which is displayed with General Formula (S) being the below-mentioned General Formula (T), silver salt optical thermal photograph dry imaging material, which is stated in Claim 3 which is displayed and makes feature

[Chemical Formula 2]

{In Formula,  $Q_1$  displays halogen atom, alkyl group, aryl group, or heterocyclic group,  $Q_2$  displays hydrogen atom, halogen atom, alkyl group, aryl group, or heterocyclic group.  $G$  displays nitrogen atom or carbon atom, but when  $G$  is the nitrogen atom, as for  $ng$  when with 0,  $G$  is carbon atom, as for  $ng$  they are 0 or 1.  $Z_2$  with carbon atom, and  $G$  displays atom group which is necessary in order for 3 - 10 -member to form nonaromatic ring. As for  $R_0'$ ,  $R_0''$ ,  $R_n$ ,  $Q_0$ ,  $n$ , and  $m$  those in General Formula (S) and it is synonymous. }

[Claim 5]

silver salt optical thermal photograph dry imaging material, which is stated in Claim 3 or 4 where the General Formula (S) or nonaromatic ring of General Formula (T) is and 6 -member ring makes feature

[Claim 6]

amount of silver coating is  $1.5\text{g/m}^2$  or less of  $0.5\text{g/m}^2$  or more and silver salt optical thermal photograph dry imaging material, which is stated in any one claim of Claim 1~5 which is made feature

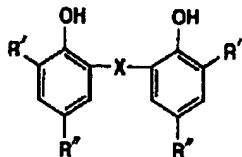
[Claim 7]

At least, at least one kind of said silver ion reductant being below-mentioned General Formula (A) photo-insensitive aliphatic carboxylic acid silver salt particle and photosensitive emulsion, silver ion reductant which contains photosensitive

る銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、該銀イオン還元剤の少なくとも一種が下記一般式(A)で表され、かつ銀塗布量が  $0.5\text{g/m}^2$  以上  $1.5\text{g/m}^2$  以下であることを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【化 3】

一般式(A)



【式中、X はカルコゲン原子又は  $\text{>CHR}_a$  を表し、 $R_a$  は水素原子、ハロゲン原子、炭素数が 7 以下の鎖状脂肪族基を表す。R'、R'' はアルキル基を表す。】

【請求項 8】

少なくとも非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子及び感光性ハロゲン化銀粒子を含有する感光性乳剤、銀イオン還元剤及びバインダーを含有する感光性層を支持体上に少なくとも一層有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、光誘起によって銀を酸化する機能を有する化合物を  $1 \times 10^{-3}$  モル/ $\text{m}^2$  以下含有するか全く含有しないことを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【請求項 9】

光誘起によって銀を酸化する機能を有する化合物が固体状分散物として含有しないことを特徴とする請求項 8 記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【請求項 10】

請求項 1~9 のいずれか 1 項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料を、600~900nm の赤光~赤外レーザーで露光して画像形成することとを特徴とする画像形成方法。

【請求項 11】

請求項 1~9 のいずれか 1 項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料を、露光面と走査レーザー光のなす角度が、実質的に垂直になることがないレーザー走査露光機で露光することを

silver halide particle and the photosensitive layer which contains binder at least one layer in silver salt optical thermal photograph dry imaging material which it possesses on support, it is displayed, at sametime amount of silver coating is  $1.5\text{ g/m}^2$  or less of  $0.5\text{ g/m}^2$  or more and silver salt optical thermal photograph dry imaging material. which is made feature

[Chemical Formula 3]

{In Formula, chalcogen atom or  $\text{>CHR}_a$  you display X, as for the  $R_a$  hydrogen atom, halogen atom, carbon number displays chain aliphatic group of 7 or less. R'&apos; displays alkyl group. }

[Claim 8]

At least,  $1 \times 10^{-3}$  mole/ $\text{m}^2$  or less it contains compound which possesses the function which silver oxidation is done with optical being induced photo-insensitive aliphatic carboxylic acid silver salt particle and photosensitive emulsion, silver ion reductant which contains photosensitive silver halide particle and the photosensitive layer which contains binder at least one layer in silver salt optical thermal photograph dry imaging material which it possesses on support, does not contain completely the silver salt optical thermal photograph dry imaging material. which is made feature

[Claim 9]

oxidation is done compound which possesses function which it does not contain silver with optical being induced as solid state dispersion the silver salt optical thermal photograph dry imaging material. which is stated in Claim 8 which is made feature

[Claim 10]

Exposing silver salt optical thermal photograph dry imaging material which is stated in any one claim of Claim 1~9, with red light of 600 - 900 nm, - infrared laser image formation method image formation of doing and making feature.

[Claim 11]

silver salt optical thermal photograph dry imaging material which is stated in any one claim of the Claim 1~9, angle which exposed surface and scan laser light form, substantially becomes vertical and it exposes with laser

特徴とする画像形成方法。

【請求項 12】

請求項 1~9 のいずれか 1 項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料を、走査レーザー光が、縦マルチであるレーザー走査露光機で露光することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 13】

請求項 1~9 のいずれか 1 項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料を、露光後 80 deg C 以上 200 deg C 以下の温度で加熱して、5 秒以上 15 秒以下の迅速現像することを特徴とする画像形成方法。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は銀塩光熱写真ドライイメージング材料に関し、詳しくは低いカブリ、高い感度及び照度不軌、銀色調、保存性に優れた感光性ハロゲン化銀乳剤層を有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、医療や印刷製版の分野では、画像形成材料の湿式処理に伴う廃液が作業性の上で問題となっており、近年では環境保全、省スペースの観点からも処理廃液の減量が強く望まれている。

【0003】

その為レーザー・イメージャーやレーザー・イメージセッターのような効率的な露光が可能で、高解像度で鮮明な黒色画像を形成することができる写真技術用途の光熱写真材料に関する技術が必要とされてきている。

【0004】

かかる技術として、例えば D.モーガン(Morgan)とB.シェリー(Shely)による米国特許第 3,152,904 号、同 3,487,075 号又は D.H.クロスタベル(Klosterboer)による「ドライシルバ写真材料(Dry Silver Photographic Materials)」(Handbook of Imaging Materials, Marcel Dekker, Inc. 第 48 頁、1991)等に記載されているように、支持体上

scanning lamp where is not image formation method of making feature.

[Claim 12]

scan laser light, exposes silver salt optical thermal photograph dry imaging material which is stated in any one claim of Claim 1~9, with laser scanning lamp which is a vertical multi the image formation method of making feature.

[Claim 13]

After exposing heating silver salt optical thermal photograph dry imaging material which is stated in any one claim of Claim 1~9, with temperature of 80 deg C or greater 200 deg C or less, 5 second or more 15 second or less you develop quickly image formation method of making feature.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention]

this invention regards silver salt optical thermal photograph dry imaging material, details low fog, high sensitivity and illumination lawlessness, silver color pitch, regard silver salt optical thermal photograph dry imaging material which possesses photosensitive silver halide emulsion layer which is superior in storage property.

[0002]

[Prior Art]

Until recently, with field of medical care and photoengraving, the waste solution which accompanies wet treatment of imaging material has become problem on workability, recently reduced amount of process waste liquid is strongly desired even from viewpoint of environmental protection, space-saving.

[0003]

Because of that effective exposure like laser \* imager and laser \* image setter being possible, technology regarding photothermographic material of photograph technology application which can form vivid black picture with high contrast has been needed.

[0004]

As this technology, as for example D. Morgan (Morgan) with B. Shely (Shely) stated in the U.S. Patent 3,152,904 number and same 3,487,075 or with D.H. cloth タ veil (Klosterboer) "dry silver photographic material (Dry Silver Photographic Materials)" (handbook of imaging Materials, Marcel Dekker, Inc. 4th 8 page, 1991) etc, silver salt optical thermal photograph dry imaging material (Even

に有機銀塩、感光性ハロゲン化銀及び還元剤を含有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料(単に感光材料ともいう)が知られている。

この銀塩光熱写真ドライイメージング材料では溶液系処理薬品を一切使用しないため、より簡便で環境を損なわないシステムをユーザーに提供することができる。

【0005】

ところでこれらの銀塩光熱写真ドライイメージング材料は、感光層中に設置された感光性ハロゲン化銀粒子を光センサーとし、有機銀塩を銀イオンの供給源とし、内蔵された還元剤によって通常 80~140 deg C で熱現像することで画像を形成させ、定着を行わないことが特徴である。

【0006】

しかしながら、銀塩光熱写真ドライイメージング材料においては、有機銀塩、感光性ハロゲン化銀粒子及び還元剤を含有するため、熱現像前の保存期間にカブリが生じ易い。

また露光後、通常 80~250 deg C で熱現像するだけで定着を行わないため、熱現像後においても、ハロゲン化銀、有機銀塩及び還元剤等が全部又は一部残留併存するため、長期間の保存において、熱や光により金属銀が生じ、銀画像の色調等の画質が変化し易いという問題がある。

【0007】

これらの問題を解決するための技術が、特開平 6-208192 号、同 8-267934 号、米国特許第 5,714,311 号、EP1,096,310 号及びこれらの特許文献に引用されている文献等において開示されているが、これらの開示技術はある程度の効果を有するものの、市場において要求されるレベルを満たすための技術としてはまだ充分なものではない。

【0008】

また一方で、銀塩光熱写真ドライイメージング材料のいわば永遠のテーマとして、更なる高画質化が要望されている。

特に、医療用画像の分野では、一層正確な診断を可能にする高画質化が要望されている。

特に、さまざまな診断ニーズに適合できるダイナミックレンジが広い材料が必要とされてきた。

【0009】

photosensitive material you say simply) which contains organic silver salt, photosensitive silver halide and reductant on support is known.

Because with this silver salt optical thermal photograph dry imaging material solution system treatment chemical is not used altogether, being simpler, it can offer system which does not impair environment to user.

[0005]

It designates photosensitive silver halide particle where by way these silver salt optical thermal photograph dry imaging material are installed in photosensitive layer as photosensor, designates organic silver salt as source of silver ion, with reductant which is built in with usually 80 - 140 deg C forming image by fact that thermal developing it does, it does not become fixed, it is a feature .

[0006]

But, because organic silver salt, photosensitive silver halide particle and reductant are contained regarding silver salt optical thermal photograph dry imaging material, fog is easy to occur in storage time before thermal developing.

In addition after exposing, because thermal developing it just does it does not become fixed with usually 80 - 250 deg C, in after thermal developing, because silver halide, organic silver salt and reductant etc all or part remain coexist, metallic silver occurs at time of retaining long period, due to heat or light, a problem that there is color or other image quality of silver image is easy to change.

[0007]

technology in order to solve these problem, is disclosed in Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-208192 number, same 8 - 267934, U.S. Patent 5,714, 311 number, European Patent 1,096, 310 number and the literature etc which quotation is done in these patent literature, but as for these disclosed technology although it possesses effect of certain extent, As technology in order to fill up level which is required in the market still they are not satisfactory ones.

[0008]

In addition on one hand, further high image quality is demanded in a manner of speaking as eternal theme of silver salt optical thermal photograph dry imaging material.

Especially, with field of medical application image, more the high image quality which makes correct diagnosis possible is demanded.

Especially, material where dynamic range which it can conform to the various diagnosis needs is wide was needed.

[0009]



更に、材料の低コスト化や生産性向上のために塗布銀量の削減が要望されている。

ただし単なる銀量の削減は画像濃度の低下を招き好ましくない。

低銀量で画像濃度を低下させないためには単位面積当たりの現像点数を増やしカバーリングパワーを増大させることが有効である。

従来から印刷用の感光材料では造核剤による「伝染現像」を利用してカバーリングパワーを増大させ、低銀量で高い画像濃度を得る技術が確立されている(特表平 10-512061 号公報、および特表平 11-511571 号公報等に記載)。

しかし、従来公知の造核剤および従来公知の銀イオン還元剤を用いた感光材料は保存性が悪く、また画像銀の色調が黄色みを帯びるため、診断性の劣化を引き起こし好ましくないという欠点を有していた。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は高い感度及び低いカブリ、かつ、画質安定性の優れた赤外感光性ハロゲン化銀乳剤層を有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料を提供することであり、特に経時保存された場合でも高い感度及び低いカブリを維持した赤外感光性の銀塩光熱写真ドライイメージング材料を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下の構成によって達成された。

【0012】

1. 少なくとも非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子及び感光性ハロゲン化銀粒子を含有する感光性乳剤、銀イオン還元剤、バインダー及び架橋剤を含有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、該感光性乳剤中の不安定な銀イオンと錯体を形成するカルボキシル基 2 個以上を有する化合物又はその無水物の少なくとも一種を含有することを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

Furthermore, reduction of coated silver amount is demanded cost reduction of material and because of productivity improvement.

However reduction of mere silver amount causes decrease of image density and is not desirable.

In order image density not to decrease with low silver amount, quantity of reality of per unit surface area image point is increased and covering power is increased is effective .

From until recently, with photosensitive material for printing increasing covering power with nucleating agent making use of "Contagion development", technology which obtains high image density with low silver amount is established, (In Japanese Publication of International Patent Application 10-512061 disclosure, and Japanese Publication of International Patent Application 11-511571 disclosure etc statement).

But, because nucleating agent of prior public knowledge and photosensitive material which uses silver ion reductant of prior public knowledge storage property are bad, in addition color of image silver has yellowing, it had possessed deficiency that it causes deterioration of diagnosis characteristic and is not desirable.

【0010】

[Problems to be Solved by the Invention]

Therefore, as for objective of this invention high sensitivity and there are times when silver salt optical thermal photograph dry imaging material which possesses infrared photosensitive silver halide emulsion layer which low fog, and image quality stability is superior is offered, high sensitivity and it is to offer silver salt optical thermal photograph dry imaging material of infrared photosensitivity which maintains low fog even with when especially storage over time it is done.

【0011】

[Means to Solve the Problems]

Above-mentioned objective of this invention was achieved with constitution below.

【0012】

1. At least compound which possesses unstable silver ion in said photosensitive emulsion and the carboxyl group 2 or more which forms complex in silver salt optical thermal photograph dry imaging material which contains photo-insensitive aliphatic carboxylic acid silver salt particle and photosensitive emulsion, silver ion reductant, binder and crosslinking agent which contain photosensitive silver halide particle, or at least one kind of anhydride is contained silver salt optical thermal photograph dry imaging material, which is made feature

## 【0013】

2. 少なくとも非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子及び感光性ハロゲン化銀粒子を含有する感光性乳剤、銀イオン還元剤、バインダー及び架橋剤を含有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、該感光性乳剤中の不安定な銀イオンと錯体を形成する前記一般式(1)で表される化合物又はその無水物の少なくとも一種を含有することを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

## 【0014】

3. 少なくとも非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子及び感光性ハロゲン化銀粒子を含有する感光性乳剤、銀イオン還元剤及びバインダーを含有する感光性層を支持体上に少なくとも一層有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、該銀イオン還元剤の少なくとも一種が前記一般式(S)で表される化合物の少なくとも一種であることを特徴とする前記 1 又は 2 に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

## 【0015】

4. 一般式(S)で表される化合物が前記一般式(T)で表されることを特徴とする前記 3 に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

## 【0016】

5. 一般式(S)又は一般式(T)の非芳香族環が6員環であることを特徴とする前記 3 又は 4 に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

## 【0017】

6. 銀塗布量が $0.5\text{g/m}^2$ 以上 $1.5\text{g/m}^2$ 以下であることを特徴とする前記 1~5 のいずれか 1 項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

## 【0018】

7. 少なくとも非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子及び感光性ハロゲン化銀粒子を含有する感光性乳剤、銀イオン還元剤及びバインダーを含有する感光性層を支持体上に少なくとも一層有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、該銀イオン還元剤の少なくとも一種が前記一般式(A)で表され、かつ銀塗布量が $0.5\text{g/m}^2$

which is made feature

## 【0013】

2. At least compound which is displayed with unstable silver ion in said photosensitive emulsion and aforementioned General Formula (1) which forms complex in silver salt optical thermal photograph dry imaging material which contains photo-insensitive aliphatic carboxylic acid silver salt particle and the photosensitive emulsion, silver ion reductant, binder and crosslinking agent which contain photosensitive silver halide particle, or at least one kind of anhydride is contained silver salt optical thermal photograph dry imaging material. which is made feature

## 【0014】

3. At least, at least one kind of said silver ion reductant being aforementioned General Formula (S) photo-insensitive aliphatic carboxylic acid silver salt particle and photosensitive emulsion, silver ion reductant which contains photosensitive silver halide particle and the photosensitive layer which contains binder at least one layer in silver salt optical thermal photograph dry imaging material which it possesses on support, it is a at least one kind of compound which is displayed and silver salt optical thermal photograph dry imaging material. which is stated in aforementioned 1 or 2 which is made feature

## 【0015】

compound which is displayed with 4. General Formula (S) being aforementioned General Formula (T), silver salt optical thermal photograph dry imaging material. which is stated on the description above 3 which is displayed and makes feature

## 【0016】

silver salt optical thermal photograph dry imaging material. which is stated in aforementioned 3 or 4 where 5. General Formula (S) or nonaromatic ring of General Formula (T) is and 6 -member ring makes feature

## 【0017】

6. amount of silver coating are  $1.5\text{ g/m}^2$  or less of  $0.5\text{ g/m}^2$  or more and description above silver salt optical thermal photograph dry imaging material. which states 1 which is made feature - 5 in any one claim

## 【0018】

7. At least, at least one kind of said silver ion reductant being aforementioned General Formula (A) photo-insensitive aliphatic carboxylic acid silver salt particle and photosensitive emulsion, silver ion reductant which contains photosensitive silver halide particle and the photosensitive layer which contains binder at least one layer in silver salt optical thermal photograph dry imaging material which it possesses on

以上 1.5g/m<sup>2</sup> 以下であることを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0019】

8. 少なくとも非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子及び感光性ハロゲン化銀粒子を含有する感光性乳剤、銀イオン還元剤及びバインダーを含有する感光性層を支持体上に少なくとも一層有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、光誘起によって銀を酸化する機能を有する化合物を  $1 \times 10^{-3}$  モル/m<sup>2</sup> 以下含有するか全く含有しないことを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0020】

9. 光誘起によって銀を酸化する機能を有する化合物が固体状分散物として含有しないことを特徴とする前記 8 記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0021】

10. 前記 1~9 のいずれか 1 項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料を、600~900nm の赤光~赤外レーザーで露光して画像形成することを特徴とする画像形成方法。

【0022】

11. 前記 1~9 のいずれか 1 項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料を、露光面と走査レーザー光のなす角度が、実質的に垂直になることがないレーザー走査露光機で露光することを特徴とする画像形成方法。

【0023】

12. 前記 1~9 のいずれか 1 項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料を、走査レーザー光が、縦マルチであるレーザー走査露光機で露光することを特徴とする画像形成方法。

【0024】

13. 前記 1~9 のいずれか 1 項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料を、露光後 80 deg C 以上 200 deg C 以下の温度で加熱して、5 秒以上 15 秒以下の迅速現像することを特徴とする画像形成方法。

support, it is displayed, at sametime amount of silver coating is 1.5 g/m<sup>2</sup> or less of 0.5 g/m<sup>2</sup> or more and silver salt optical thermal photograph dry imaging material. which is made feature

[0019]

8. At least,  $1 \times 10^{-3}$  mole/m<sup>2</sup> or less it contains compound which possesses function which silver oxidation is done with optical being induced photo-insensitive aliphatic carboxylic acid silver salt particle and photosensitive emulsion, silver ion reductant which contains photosensitive silver halide particle and photosensitive layer which contains binder at least one layer in silver salt optical thermal photograph dry imaging material which it possesses on support, does not contain completely silver salt optical thermal photograph dry imaging material. which is made feature

[0020]

9. oxidation is done compound which possesses function which it does not contain silver with optical being induced as solid state dispersion the silver salt optical thermal photograph dry imaging material. which is stated on description above 8 which is made feature

[0021]

10. Description above 1 - Exposing silver salt optical thermal photograph dry imaging material which is stated in any one claim of 9, with red light of 600 - 900 nm,- infrared laser image formation method image formation of doing and making feature.

[0022]

11. Description above 1 - silver salt optical thermal photograph dry imaging material which is stated in any one claim of 9, angle which exposed surface and scan laser light form, substantially becomes vertical and it exposes with laser scanning lamp where is not image formation method of making feature.

[0023]

12. Description above 1 - scan laser light, exposes silver salt optical thermal photograph dry imaging material which is stated in any one claim of 9, with laser scanning lamp which is a vertical multi image formation method of making feature.

[0024]

13. Description above 1 - After exposing heating silver salt optical thermal photograph dry imaging material which is stated in any one claim of 9, with temperature of 80 deg C or greater 200 deg C or less, 5 second or more 15 second or less you develop quickly image formation method of making feature.

【0025】

本発明を更に詳しく説明する。

前記一般式(1)で表される化合物は、乳剤中の銀イオンを銀原子に形成する反応を抑制する効果がある。

前記一般式(1)において、R で表される連結できる原子としては、窒素、酸素、硫黄、燐などの原子が挙げられる。

【0026】

R で表される脂肪族基としては炭素数 1~30、好ましくは 1~20 の直鎖、又は分岐したアルキル、アルケニル、アルキニル又はシクロアルキル基が挙げられる。

具体的には例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、デシル、ドデシル、イソプロピル、*t*-ブチル、2-エチルヘキシル、アリル、2-ブテニル、7-オクテニル、プロパルギル、2-ブチニル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロドデシル等の各基が挙げられる。

【0027】

R で表される芳香族基としては炭素数 6~20 のものが挙げられ、具体的には例えばフェニル、ナフチル、アントラニル等の各基が挙げられる。

【0028】

R で表されるヘテロ環基としては、単環でも縮合環でもよく、O、S、及びN原子、アミノキシド基の少なくとも1種を環内に有する5~6員のヘテロ環基が挙げられる。

具体的には例えば、ピロリジン、ピペリジン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、オキシラン、モルホリン、チオモルホリン、チオピラン、テトラヒドロチオフェン、ピロール、ピリジン、フラン、チオフェン、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、チアゾール、イソキサゾール、イソチアゾール、トリアゾール、テトラゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール及びこれらのベンゼン環類から導かれる基が挙げられる。

【0029】

R が  $R_1$  と  $R_2$  で形成された場合は、 $R_1$  と  $R_2$  は R と同義であり、かつ、 $R_1$  は  $R_2$  と同じでも異なってもよい。

$R_1$  及び  $R_2$  で環を形成するものとしては4~7員環を挙げることができる。

好ましくは5~7員環である。

【0025】

this invention is explained furthermore in detail.

compound which is displayed with aforementioned General Formula (1) is an effect which controls reaction which forms silver ion in emulsion in silver atom.

In aforementioned General Formula (1), you can list nitrogen, oxygen, sulfur, phosphorus or other atom as atom which is displayed with R and can connect.

【0026】

straight chain, of carbon number 1~30, preferably 1~20 or you can list alkyl, alkenyl, alkynyl or cycloalkyl group which diverges as aliphatic group which is displayed with R.

You can list for example methyl, ethyl, propyl, butyl, hexyl, decyl, dodecyl, isopropyl, *t*-butyl, 2-ethylhexyl, allyl, 2-butenyl, 7-octenyl, propargyl, 2-butenyl, cyclopropyl, cyclopentyl, cyclohexyl, cyclo dodecyl or other each basis concretely.

【0027】

You can list those of carbon number 6~20 as aromatic group which is displayed with R, can list for example phenyl, naphthyl, anthranyl or other each basis concretely.

【0028】

5 - 6 - member which with monocycle and are good with fused ring as the heterocyclic group which is displayed with R, possess at least 1 kind of the O, S, and N atom, amine oxide group in endocyclic you can list heterocyclic group.

Concretely for example pyrrolidine, piperidine, tetrahydrofuran, tetrahydropyran, oxirane, morpholine, thiomorpholine, thiopyran, tetrahydrothiophene, pyrrole, pyridine, furan, thiophene, imidazole, pyrazole, oxazole, thiazole, isoxazole, isothiazole, triazole, tetrazole, thiadiazole, oxadiazole and these you express you can list basis which is led from zero - group.

【0029】

When R was formed with  $R_1$  and  $R_2$ , as for the  $R_1$  and  $R_2$  R and being synonymous, at same time,  $R_1$  being same as  $R_2$ , is possible to differ.

4 - 7 - member ring can be listed as forms ring with  $R_1$  and  $R_2$ .

It is a preferably 5~7-member ring.

R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> で好ましい基としては芳香族基およびヘテロ環基である。

R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> で表される脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基は更に置換基により置換されていてよく、該置換基としてはハロゲン原子(例えば塩素原子、臭素原子等)、アルキル基(例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、ヒドロキシエチル基、メキシメチル基、トリフルオロメチル基、t-ブチル基等)、シクロアルキル基(例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アラキル基(例えばベンジル基、2-フェネチル基等)、アリール基(例えばフェニル基、ナフチル基、p-トリル基、p-クロロフェニル基等)、アルコキシ基(例えばメキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基等)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ基、4-メキシフェノキシ基等)、シアノ基、アシルアミノ基(例えばアセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基等)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ基、エチルチオ基、ブチルチオ基等)、アリールチオ基(例えばフェニルチオ基、p-メチルフェニルチオ基等)、スルホニルアミノ基(例えばメタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基等)、ウレイド基(例えば3-メチルウレイド基、3,3-ジメチルウレイド基、1,3-ジメチルウレイド基等)、スルファモイルアミノ基(ジメチルスルファモイルアミノ基、ジエチルスルファモイルアミノ基等)、カルバモイル基(例えばメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基等)、スルファモイル基(例えばエチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基等)、アルコキシカルボニル基(例えばメキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル基、p-クロロフェノキシカルボニル基等)、スルホニル基(例えばメタンスルホニル基、ブタンスルホニル基、フェニルスルホニル基等)、アシル基(例えばアセチル基、プロパノイル基、ブチロイル基等)、アミノ基(メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基等)、ヒドロキシ基、ニトロ基、ニトロソ基、アミノオキシド基(例えばピリジン-オキシド基等)、イミド基(例えばフタルイミド基等)、ジスルフィド基(例えばベンゼンジスルフィド基、ベンズチアゾリル-2-ジスルフィド基等)、ヘテロ環基(例えば、ピリジル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基、ベンズオキサゾリル基等)が挙げられる。

R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> はこれらの置換基の中から単独又は複数を有することができる。

またそれぞれの置換基は更に上記の置換基で置換されていてもよい。

It is a aromatic group and a heterocyclic group as desirable basis with R<sub>1</sub> and the R<sub>2</sub>.

As for aliphatic group, aromatic group or heterocyclic group which is displayed with R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> furthermore with substituent as optionally substitutable, said substituent halogen atom (for example chlorine atom, bromine atom etc), the alkyl group (for example methyl group, ethyl group, isopropyl group, hydroxyethyl group, methoxymethyl group, trifluoromethyl group, t-butyl group etc), cycloalkyl group (for example cyclopentyl group, cyclohexyl group etc), aralkyl group (for example benzyl group, 2-phenethyl group etc), aryl group (for example phenyl group, naphthyl group, p-tolyl group, p-chlorophenyl group etc), alkoxy group (for example methoxy group, ethoxy group, isopropoxy group, butoxy group etc), the aryloxy group (for example phenoxy group, 4-methoxy phenoxy group etc), cyano group, acyl amino group (for example acetyl amino group, propanoyl amino group etc), alkyl thio group (for example methylthio group, ethyl thio group, butyl thio group etc), aryl thio group (for example phenylthio group, p-methylphenyl thio basis etc), sulfonyl amino group (for example methane sulfonyl amino group, benzene sulfonyl amino group etc), the ureido group (for example 3-methyl ureido group, 3,3-dimethylureido basis, 1 and 3-dimethylureido basis etc), sulfamoyl amino group (dimethyl sulfamoyl amino group, diethyl sulfamoyl amino group etc), carbamoyl group (for example methyl carbamoyl group, ethyl carbamoyl group, dimethyl carbamoyl group etc), sulfamoyl group (for example ethyl sulfamoyl group, dimethyl sulfamoyl group etc), alkoxy carbonyl group (for example methoxycarbonyl group, ethoxy carbonyl group etc), aryloxy carbonyl group (for example phenoxy carbonyl group, p-chlorophenoxy carbonyl group etc), sulfonyl group (for example methane sulfonyl group, butane sulfonyl group, phenyl sulfonyl group etc), acyl group (for example acetyl group, propanoyl group, butanoyl group etc), amino group (methylamino group, ethylamino group, dimethylamino group etc), the hydroxyl group, nitro group, nitroso group, amine oxide group (for example pyridine-oxide group etc), imido group (for example phthalimide group etc), disulfide group (for example benzene disulfide group, benz thiazolyl -2-disulfide group etc), you can list heterocyclic group (for example pyridyl group, benzimidazolyl group, benz thiazolyl group, benz oxazolyl group etc).

To possess alone or multiple from midst of these substituent it is possible R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub>.

In addition as for respective substituent furthermore with above-mentioned substituent optionally substitutable.

また  $R_1$ 、 $R_2$  は同じでも異なってもよい。

また、一般式(1)がオリゴマーまたはポリマー  $(R-(COOM)_{n0})_{m0}$  としても効果がある。

$n0$  は 2~20 で、 $m0$  は 1~100 又は分子量が 50000 以下が好ましい。

#### 【0030】

本発明の一般式(1)の無水物とは、一般式(1)で表される化合物の 2 個のカルボキシル基 から水を除去したものであり、一般式(1)で表される化合物が 2 個のカルボキシル基を有する場合は無水物の方が好ましい。

また、カルボキシル基が 3~10 で  $R$  が芳香族基の場合は無水物が更に好ましい。

また、当業界で一般的に銀色調剤として使用するフタル酸類、ジカルボン酸類の化合物、例えばテトラクロロフタル酸、4-メチルフタル酸などは本発明の効果を示さないので本発明から除く。

また、特開昭 58-95338 号、特開平 10-288824 号、同 11-174621 号、同 11-218877 号、特開 2000-10237 号、同 2000-10236 号、同 2000-10235 号、同 2000-10233 号、同 2000-10232 号、同 2000-10231 号に記載のジカルボン酸類やフタル酸類は本発明 から除く。

#### 【0031】

以下に本発明で用いられる一般式(1)で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0032】

#### 【化 4】

In addition  $R_1$ 、 $R_2$  may be being same, differing.

In addition, General Formula (1) there is an effect oligomer or polymer  $(R-(COOM)_{n0})_{m0}$  as  $n0$ .

As for  $n0$  with 2 - 20, as for  $m0$  1 - 100 or molecular weight 50,000 or below is desirable.

#### [0030]

anhydride of General Formula (1) of this invention, being something which removes water from carboxyl group of 2 of compound which is displayed with the General Formula (1), when compound which is displayed with General Formula (1) has the carboxyl group of 2, anhydride is more desirable.

In addition, when carboxyl group  $R$  is aromatic group with 3 - 10, the anhydride furthermore is desirable.

In addition, because phthalic acid and compound, for example tetrachlorophthalic acid, 4- methyl phthalic acid etc of dicarboxylic acids which, generally you use with this industry as silver color pitch medicine effect of this invention is not shown you exclude from this invention.

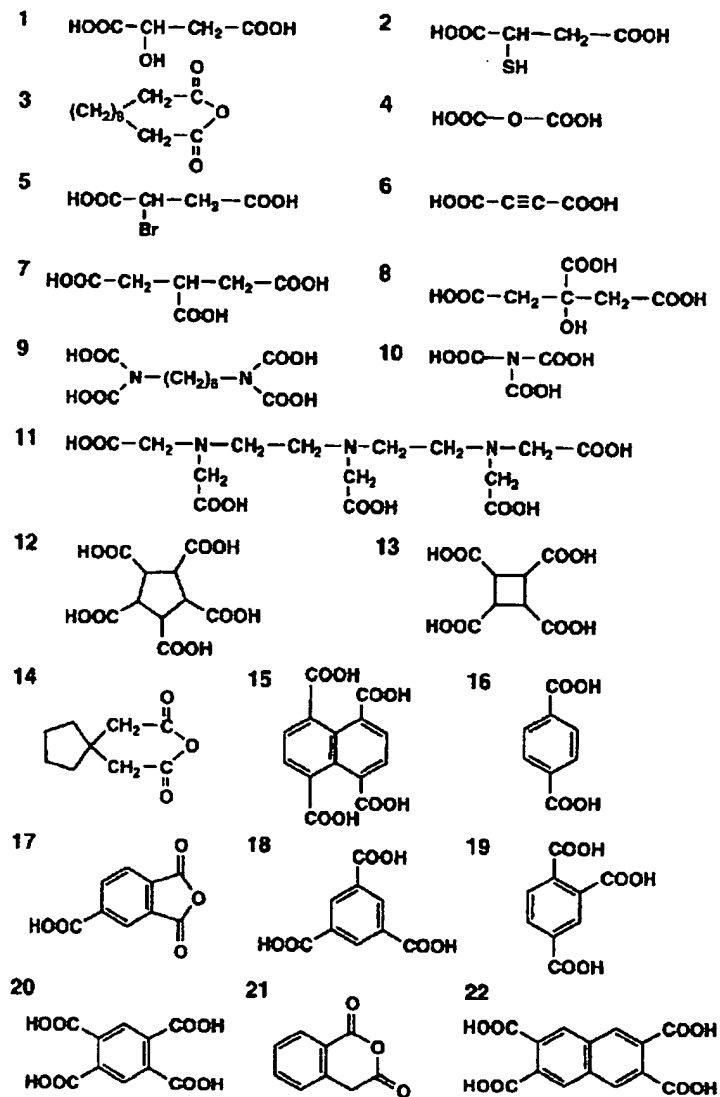
In addition, Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-95338 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 10-288824 number and same 11 -174621, same 11 - 218877, Japan Unexamined Patent Publication 2000-10237 number, same 2000 - 10236, same 2000 -10235, same 2000 - 10233, same 2000 - 10232, same you exclude the dicarboxylic acids and phthalic acid which are stated in 2000 - 10,231 from this invention.

#### [0031]

embodiment of compound which is displayed with General Formula (1) which below is used with this invention is listed, but this invention is not something which is limited in these.

#### [0032]

#### [Chemical Formula 4]

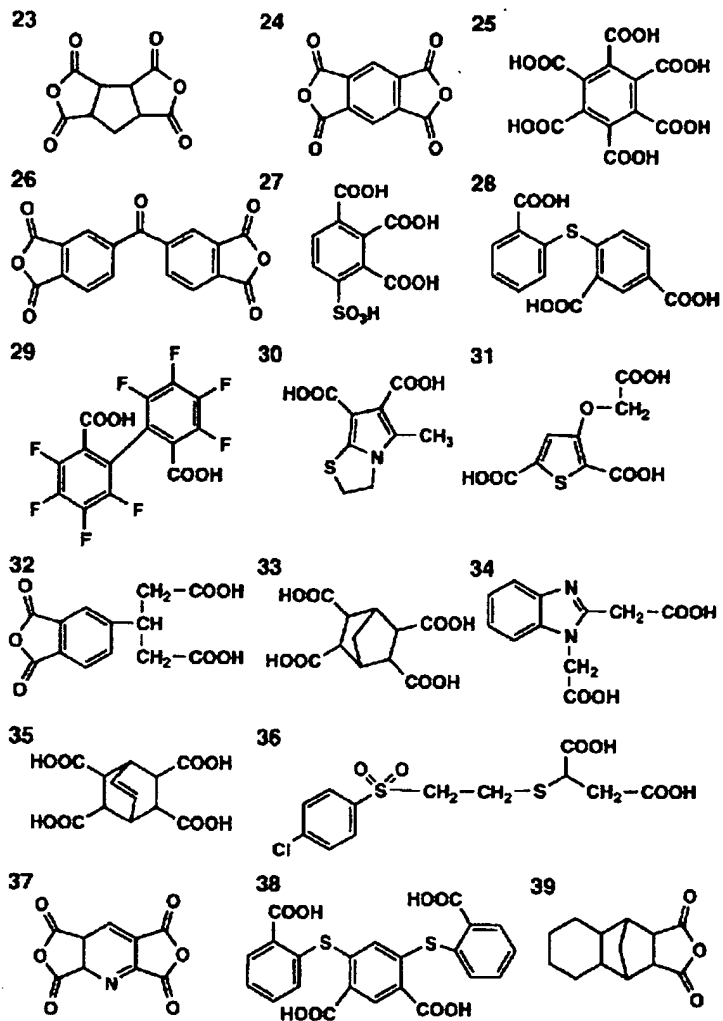


【0033】

【化 5】

[0033]

[Chemical Formula 5]



[0034]

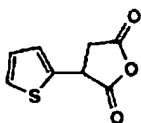
[化 6]

[0034]

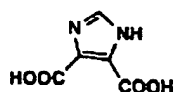
[Chemical Formula 6]



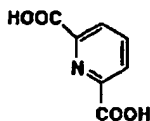
40



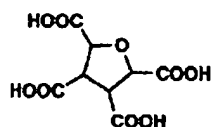
41



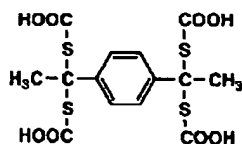
42



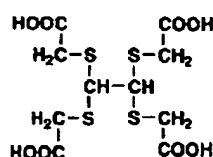
43



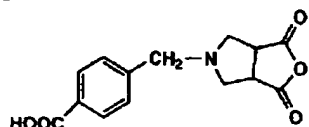
44



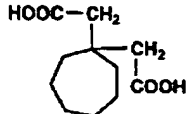
45



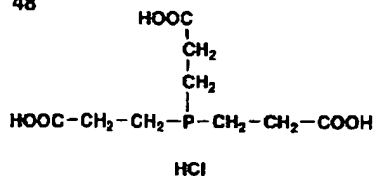
46



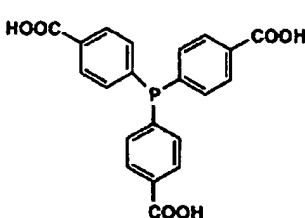
47



48



49



## 【0035】

一般式(1)で表される化合物の乳剤への添加時期は銀塩の粒子形成時、化学熟成前又は後、塗布直前のどの工程でもできる。

好ましい添加時期は化学増感又は分光増感後から塗布直前である。

好ましい添加量は  $1 \times 10^{-5}$  ~ 1 モル/Ag モル、更に好ましくは  $1 \times 10^{-3}$  ~  $1 \times 0.1$  モル/Ag モルである。

## 【0036】

本発明に用いられる還元剤としては、前記一般式(S)、(T)、又は(A)で表されるビスフェノール誘導体が好ましい。

より好ましくは一般式(S)又は(T)で表される環状構造を有する化合物である。

該環は 6 員環であることが好ましい。

## 【0037】

## 【0035】

At time of grain forming of silver salt, is possible addition time to the emulsion of compound which is displayed with General Formula (1) any step immediately before chemical ripening before or after, coating fabric.

Desirable addition time is immediately before coating fabric from after chemical sensitization or spectral sensitizing.

Desirable addition quantity  $1 \times 10^{-5}$  ~ 1 mole/Ag mole, furthermore is preferably  $1 \times 10^{-3}$  ~  $1 \times 0.1$  mole/Ag mole.

## 【0036】

Aforementioned General Formula (S), (T), or bisphenol derivative which is displayed with (A) is desirable as reductant which is used for this invention.

more preferably General Formula (S) or it is a compound which possesses ring structure which is displayed with (T).

said ring is 6 -member ring, it is desirable .

## 【0037】

一般式(S)中、Z は炭素原子とともに 3~10 員の非芳香族環を構成するのに必要な原子群を表すが、該環として具体的に 3 員環としてはシクロプロピル、アジリジル、オキシラニル、4 員環としてはシクロブチル、シクロブテニル、オキセタニル、アゼチジニル、5 員環としてはシクロペンチル、シクロペンテニル、シクロペンタジエニル、テトラヒドロフランニル、ピロリジニル、テトラヒドロチエニル、6 員環としてはシクロヘキシル、シクロヘキセニル、シクロヘキサジエニル、テトラヒドロピラニル、ピラニル、ペリリジニル、ジオキサニル、テトラヒドロチオピラニル、ノルカラニル、ノルピナニル、ノルボルニル、7 員環としてはシクロヘプチル、シクロヘプチニル、シクロヘプタジエニル、8 員環としてはシクロオクタニル、シクロオクテニル、シクロオクタジエニル、シクロオクタトリエニル、9 員環としてはシクロノナニル、シクロノネニル、シクロノナジエニル、シクロノナトリエニル、10 員環としてはシクロデカニル、シクロデケニル、シクロデカジエニル、シクロデカトリエニル等の各基が挙げられる。

【0038】

好ましくは 3~6 員環であり、より好ましくは 5~6 員環であり、最も好ましくは 6 員環であり、その中でもヘテロ原子を含まない炭化水素環が好ましい。

該環はスピロ原子を通じて他の環とスピロ結合を形成してもよいし、芳香族環を含む他の環と如何様にも縮環してよい。

また環上には任意の置換基を有することができる。

該置換基として具体的には、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、iso-ペンチル基、2-エチル-ヘキシル基、オクチル基、デシル基等)、シクロアルキル基(例えば、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等)、アルケニル基(例えば、エテニル-2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基等)、シクロアルケニル基(例えば、1-シクロアルケニル基、2-シクロアルケニル基等)、アルキニル基(例えば、エチニル基、1-プロピニル基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等)、アルキルカルボニルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基等)、カルボキシ基、アルキルカルボニルアミノ基(例えば、アセチルアミノ基等)、ウレイド基(例えば、メチルアミノカ

In General Formula (S), Z with carbon atom displays atom group which is necessary in order for 3 - 10 -member to form nonaromatic ring, but As said ring as cyclopentyl, cyclopentenyl, cyclopentadienyl, tetrahydrofuranlyl, pyrrolidinyl, tetrahydro thienyl, 6-member ring as 3 -member ring as cyclopropyl, horse mackerel jp9 Jill, oxiranyl, 4-member ring as cyclobutyl, cyclo butenyl, oxetanyl, azetidiny, 5-member ring concretely you can list cyclodecanyl, cyclo デケニ jp11, cyclo decadienyl, cyclo deca trienyl or other each basis as cyclo nonanyl, cyclo nonenyl, cyclo nonadienyl, cyclo nona trienyl, 10-member ring as cyclooctanyl, cyclo octenyl, cyclooctadienyl, cyclo octa trienyl, 9-member ring as cyclohexyl, cyclohexenyl, cyclo hexa dienyl, tetrahydropyranyl, pyranly, bipyridinyl, dioxanyl, tetrahydro thio pyranly, norcaranyl, nor pinanyl, norbornyl, 7-member ring as cycloheptyl, cyclo heptinyl, cyclo heptadienyl, 8-member ring.

【0038】

With preferably 3~6-member ring, with more preferably 5~6-member ring, with most preferably 6-member ring, hydrocarbon ring which even among those does not include heteroatom is desirable.

said ring may form other ring and spiro connection via spiro atom and, how condensed ring it is possible to make other ring which includes the aromatic ring.

In addition it is possible with respect to ring to possess substituent of option.

Concrete as said substituent, halogen atom (for example fluorine atom, chlorine atom, bromine atom etc), alkyl group (for example methyl group, ethyl group, propyl group, butyl group, pentyl group, iso-pentyl group, 2-ethyl-hexyl group, octyl group, decyl group etc), cycloalkyl group (for example cyclohexyl group, cycloheptyl group etc); the alkenyl group (for example ethenyl -2- propenyl group, 3- butenyl group, 1- methyl-3- propenyl group, 3- pentenyl group, 1- methyl-3- butenyl group etc), cycloalkenyl group (for example 1- cycloalkenyl group, 2- cycloalkenyl group etc), alkynyl group (for example ethynyl group, 1- propinyl group etc), alkoxy group (for example methoxy group, ethoxy group, propoxy group etc), alkyl carbonyl oxy group (for example acetyl oxy group etc), the alkyl thio group (for example methylthio group, trifluoromethyl thio basis etc), carboxyl group, alkyl carbonyl amino group (for example acetyl amino group etc), ureido group (for example methylamino carbonyl amino group etc), alkyl sulfonyl amino group (for example methane

ルボニルアミノ基等)、アルキルスルホニルアミノ基(例えば、メタンスルホニルアミノ基等)、アルキルスルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基等)、カルバモイル基(例えば、カルバモイル基、N,N-ジメチルカルバモイル基、N-モルホリノカルボニル基等)、スルファモイル基(スルファモイル基、N,N-ジメチルスルファモイル基、モルフォリノスルファモイル基等)、トリフルオロメチル基、ヒドロキシル基、ニトロ基、シアノ基、アルキルスルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド基、ブタンスルホンアミド基等)、アルキルアミノ基(例えばアミノ基、N,N-ジメチルアミノ基、N,N-ジエチルアミノ基等)、スルホ基、ホスフォ基、サルファイト基、スルフィノ基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基(例えば、メタンスルホニルアミノカルボニル基、エタンスルホニルアミノカルボニル基等)、アルキルカルボニルアミノスルホニル基(例えば、アセトアミドスルホニル基、メトキシアセトアミドスルホニル基等)、アルキルアミノカルボニル基(例えば、アセトアミドカルボニル基、メトキシアセトアミドカルボニル基等)、アルキルスルフィニルアミノカルボニル基(例えば、メタンスルフィニルアミノカルボニル基、エタンスルフィニルアミノカルボニル基等)等が挙げられる。

また、置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なっても良い。

特に好ましい置換基はアルキル基である。

$R_0'$ 、 $R_0''$  は水素原子、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表すが、アルキル基として具体的には炭素数 1~10 のアルキル基であることが好ましい。

具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、iso-ペンチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、1-メチルシクロヘキシル基、エチニル-2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、1-シクロアルケニル基、2-シクロアルケニル基、エチニル基、1-プロピニル基等が挙げられる。

より好ましくは、メチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基等が挙げられる。

好ましくはメチル基、t-ブチル基、1-メチルシクロヘキシル基であり、もっとも好ましくはメチル基である。

アリール基として具体的にはフェニル基、ナフチル基、アントラセン基等が挙げられる。

sulfonyl amino group etc), alkyl sulfonyl group (for example methane sulfonyl group, trifluoromethane sulfonyl group etc), the carbamoyl group (for example carbamoyl group, N, N- dimethyl carbamoyl group, N- morpholino carbonyl group etc), sulfamoyl group (sulfamoyl group, N, N- dimethyl sulfamoyl group, morpholino sulfamoyl group etc), trifluoromethyl group, hydroxyl group, nitro group, cyano group, alkyl sulfonamide group (for example methane sulfonamide group, butane sulfonamide group etc), alkyl amino group (for example amino group, N, N- dimethylamino group, N, N- diethyl amino base etc), sulfo group, staple fiber の basis and sulfite basis, sulfinio group, alkyl sulfonyl amino carbonyl group (for example methane sulfonyl amino carbonyl group, ethane sulfonyl amino carbonyl group etc), alkyl carbonyl amino sulfonyl group (for example acetamide sulfonyl group, methoxy acetamide sulfonyl group etc), alkynyl amino carbonyl group (for example acetamide carbonyl group, methoxy acetamide carbonyl group etc), you can list alkyl sulfinyl amino carbonyl group (for example methane sulfinyl amino carbonyl group, ethane sulfinyl amino carbonyl group etc) etc.

In addition, when substituent is a two or more, being same, differing, it is good being.

Especially desirable substituent is alkyl group.

$R_0'$ 、 $R_0''$  displays hydrogen atom, alkyl group, aryl group, or heterocyclic group, but it is a alkyl group of the carbon number 1~10 concretely as alkyl group, it is desirable .

You can list methyl group, ethyl group, propyl group, isopropyl group, butyl group, t-butyl group, pentyl group, iso-pentyl group, 2- ethyl-hexyl group, octyl group, decyl group, cyclohexyl group, cycloheptyl group, 1- methyl cyclohexyl group, ethenyl -2- propenyl group, 3- butenyl group, 1- methyl-3- propenyl group, 3- pentenyl group, 1- methyl-3- butenyl group, 1- cycloalkenyl group, 2- cycloalkenyl group, ethinyl group, 1- propinyl group etc as embodiment.

You can list more preferably, methyl group, ethyl group, isopropyl group, t-butyl group, cyclohexyl group, 1- methyl cyclohexyl group etc.

With preferably methyl group, t-butyl group, 1- methyl cyclohexyl group , most it is a preferably methyl group.

You can list phenyl group, naphthyl group, anthranyl group, etc.

ル基、アントラニル基等が挙げられる。

複素環基として具体的にはピリジン基、キノリン基、イソキノリン基、イミダゾール基、ピラゾール基、トリアゾール基、オキサゾール基、チアゾール基、オキサジアゾール基、チアジアゾール基、テトラゾール基等の芳香族ヘテロ環基やピペリジノ基、モルホリノ基、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロチエニル基、テトラヒドロピラニル基等の非芳香族ヘテロ環基が挙げられる。

これらの基はさらに置換基を有していても良く、該置換基としては前述の環上の置換基をあげることができる。

複数の  $R_0'$ 、 $R_0''$  は同じでも異なっても良いが、最も好ましくはすべてがメチル基の場合である。

【0039】

$R_x$  は水素原子、又はアルキル基を表すが、アルキル基として具体的には炭素数 1~10 のアルキル基であることが好ましい。

具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、*iso*-ペンチル基、2-エチル-ヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、1-メチルシクロヘキシル基、エチニル-2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、1-シクロアルケニル基、2-シクロアルケニル基、エチニル基、1-プロピニル基等が挙げられる。

より好ましくは、メチル基、エチル基、イソプロピル基等が挙げられる。

好ましくは  $R_x$  は水素原子である。

【0040】

$Q_0$  はベンゼン環上に置換可能な基を表すが、

具体的には炭素数 1~25 のアルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等)、

ハロゲン化アルキル基(トリフルオロメチル基、パーフルオロオクチル基等)、

シクロアルキル基(シクロヘキシル基、シクロペンチル基等)、

アルキニル基(プロパルギル基等)、

グリシジル基、

group etc concretely as aryl group.

Concretely pyridine group, quinoline group, isoquinoline basis, imidazole group, pyrazole basis and triazole group, oxazole group, thiazole radical, oxadiazole basis, you can list the thiadiazole group, tetrazole group or other aromatic heterocyclic group and piperidino group, morpholino group, tetrahydrofuryl group, tetrahydro thienyl group, tetrahydropyranyl group or other nonaromatic hetero ring basis as heterocyclic group.

these groups furthermore, can be good having possessed substituent increase substituent with respect to aforementioned ring as said substituent.

$R_0'$ ,  $R_0''$  of multiple is good being being same, differing,, but most preferably everything in case of methyl group is.

【0039】

$R_x$  displays hydrogen atom, or alkyl group, but it is a alkyl group of the carbon number 1~10 concretely as alkyl group, it is desirable .

You can list methyl group, ethyl group, propyl group, isopropyl group, butyl group, *t*-butyl group, pentyl group, *iso*-pentyl group, 2-ethyl-hexyl group, octyl group, decyl group, cyclohexyl group, cycloheptyl group, 1-methyl cyclohexyl group, ethenyl-2-propenyl group, 3-butenyl group, 1-methyl-3-propenyl group, 3-pentenyl group, 1-methyl-3-butenyl group, 1-cycloalkenyl group, 2-cycloalkenyl group, ethinyl group, 1-propinyl group etc as embodiment.

You can list more preferably, methyl group, ethyl group, isopropyl group etc.

preferably  $R_x$  is hydrogen atom.

【0040】

$Q_0$  displays substitutable group on benzene ring, but

Concrete alkyl group of carbon number 1~25 (methyl group, ethyl group, propyl group, isopropyl group, *t*-butyl basis and pentyl group, hexyl group, cyclohexyl group etc),

halogenated alkyl group (trifluoromethyl group, perfluorooctyl group etc),

cycloalkyl group (cyclohexyl group, cyclopentyl group etc),

alkynyl group (propargyl group etc),

glycidyl group,

アクリレート基、

メタクリレート基、

アリール基(フェニル基等)、

複素環基(ピリジル基、チアゾリル基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、フリル基、ピロリル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、セレナゾリル基、スリホラニル基、ピペリジニル基、ピラゾリル基、テトラゾリル基等)、ハロゲン原子(塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、フッ素原子等)、アルコキシ基(メキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、アリールオキシ基(フェノキシ基等)、アルコキシカルボニル基(メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(フェニルオキシカルボニル基等)、スルホンアミド基(メタンスルホンアミド基、エタンスルホンアミド基、ブタンスルホンアミド基、ヘキサンスルホンアミド基、シクロヘキサンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基等)、スルファモイル基(アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等)、ウレタン基(メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、フェニルウレイド基、2-ピリジルウレイド基等)、アシル基(アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、ヘキサノイル基、シクロヘキサノイル基、ベンゾイル基、ピリジノイル基等)、カルバモイル基(アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等)、アミド基(アセトアミド基、プロピオンアミド基、ブタンアミド基、ヘキサナアミド基、ベンズアミド基等)、スルホニル基(メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、フェニルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等)、アミノ基(アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、アニリノ基、2-ピリジルアミノ基等)、シアノ基、ニトロ基、スルホ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、オキザモイル基等を挙げることができる。

又これらの基は更にこれらの基で置換されている。

acrylate group,

methacrylate group,

aryl group (phenyl group etc),

heterocyclic group (pyridyl group, thiazolyl group, oxazolyl group, imidazolyl group, furyl group, pyrrolyl group, pyridazinyl group, pyrimidinyl group, pyridazinyl group, selenazolyl group, ス jp9 ホラニ jp11 basis and bipyridinyl group, pyrazolyl group, tetrazolyl group etc), halogen atom (chlorine atom, bromine atom, iodine atom, fluorine atom etc), alkoxy group (methoxy group, ethoxy group, propyl oxy group, pentyloxy group, cyclopentyl oxy basis and hexyloxy group, cyclohexyloxy group etc), aryloxy group (phenoxy group etc), alkoxy carbonyl group (methyl oxycarbonyl group, ethyl oxycarbonyl group, butyl oxycarbonyl group etc), aryloxy carbonyl group (phenyl oxycarbonyl group etc), sulfonamide group (methane sulfonamide group, ethane sulfonamide group, butane sulfonamide group, hexane sulfonamide group, cyclohexane sulfonamide group, benzenesulfonamide basis etc), sulfamoyl group (amino sulfonyl group, methylamino sulfonyl group, dimethylamino sulfonyl group, butyl amino sulfonyl group, hexyl amino sulfonyl group, cyclohexyl amino sulfonyl group, phenylamino sulfonyl group, 2- pyridyl amino sulfonyl group etc), urethane group (methyl ureido group, ethyl ureido group, pentyl ureido group, cyclohexyl ureido group, phenyl ureido group, 2- pyridyl ureido group etc), the acyl group (acetyl group, propanoyl group, butanoyl group, hexanoyl group, cyclohexanoyl group, benzoyl group, pyridinyl group etc), carbamoyl group (amino carbonyl group, methylamino carbonyl group, dimethylamino carbonyl group, propyl amino carbonyl group, pentyl amino carbonyl group, cyclohexyl amino carbonyl group, phenylamino carbonyl group, 2- pyridyl amino carbonyl group etc), amide group (acetamide group, propionamide basis, butane amide group, hexanamide basis and benzamide basis etc), sulfonyl group (methyl sulfonyl group, ethyl sulfonyl group, butyl sulfonyl group, cyclohexyl sulfonyl group, phenyl sulfonyl group, 2- pyridyl sulfonyl group etc), amino group (amino group, ethylamino group, dimethylamino group, butyl amino group, cyclopentyl amino group, anilino group, 2- pyridyl amino group etc), the cyano group, nitro group, sulfo group, carboxyl group, hydroxyl group, oxaモyl group etc can be listed.

In addition as for these groups furthermore in these bases

てもよい。

n 及び m は 0~2 の整数を表すが、最も好ましくは n、m とともに 0 の場合である。

【0041】

一般式(T)中、Q<sub>1</sub> はハロゲン原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環基を表し、Q<sub>2</sub> は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環基を表すが、ハロゲン原子として具体的には塩素、臭素、フッ素、ヨウ素が挙げられる。

好ましくはフッ素、塩素、臭素である。

アルキル基として具体的には炭素数 1~10 のアルキル基であることが好ましい。

具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、iso-ペンチル基、2-エチル-ヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、1-メチルシクロヘキシル基、エチニル-2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、1-シクロアルケニル基、2-シクロアルケニル基、エチニル基、1-プロピニル基等が挙げられる。

より好ましくは、メチル基、およびエチル基である。

アリール基として具体的にはフェノール基、ナフチル基が挙げられる。

ヘテロ環基としてはピリジル基、フリル基、チエニル基、オキサゾリル基等の 5~6 員環のヘテロ芳香族基が好ましく挙げられる。

G は窒素原子又は炭素原子を表すが、好ましくは炭素原子である。

ng は 0 又は 1 を表すが好ましくは 1 である。

Q<sub>1</sub> として最も好ましくはメチル基であり。

Q<sub>2</sub> として好ましくは水素原子、又はメチル基でありもともと好ましくは水素原子である。

【0042】

Z<sub>2</sub> は炭素原子及び G とともに 3~10 員の非芳香族環を構成するのに必要な原子群を表すが、3~10 員の非芳香族環としては前述の一般式(S)におけるものと同義である。

【0043】

R<sub>0</sub>'、R<sub>0</sub>"、R<sub>x</sub>、Q<sub>0</sub>、n、及び m は一般式(S)におけるものと同義である。

optionally substitutable.

n and m displays integer 0 - 2, but both most preferably n, m in case of 0 is.

[0041]

In General Formula (T), as for Q<sub>1</sub> to display halogen atom, alkyl group, aryl group, or heterocyclic group, as for Q<sub>2</sub> hydrogen atom, halogen atom, alkyl group, aryl group, or heterocyclic group is displayed you can list the chlorine, bromine, fluorine, iodine concretely, but as halogen atom.

It is a preferably fluorine, chlorine, bromine.

It is a alkyl group of carbon number 1~10 concretely as alkyl group, it is desirable.

You can list methyl group, ethyl group, propyl group, isopropyl group, butyl group, t-butyl group, pentyl group, iso-pentyl group, 2-ethyl-hexyl group, octyl group, decyl group, cyclohexyl group, cycloheptyl group, 1-methyl cyclohexyl group, ethenyl-2-propenyl group, 3-butenyl group, 1-methyl-3-propenyl group, 3-pentenyl group, 1-methyl-3-butenyl group, 1-cycloalkenyl group, 2-cycloalkenyl group, ethinyl group, 1-propinyl group etc as embodiment.

It is a more preferably, methyl group, and a ethyl group.

phenol basis, you can list naphthyl group concretely as aryl group.

You can list hetero aromatic group of pyridyl group, furyl group, thienyl group, oxazolyl group or other 5~6-member ring desirably as heterocyclic group.

G displays nitrogen atom or carbon atom, but it is a preferably carbon atom.

ng displays 0 or 1, but it is a preferably 1.

As Q<sub>1</sub> with most preferably methyl group.

Most it is a preferably hydrogen atom with preferably hydrogen atom, or methyl group as Q<sub>2</sub>.

[0042]

Z<sub>2</sub> with carbon atom and G displays atom group which isnecessary in order for 3 - 10 -member to form nonaromatic ring, but those in aforementioned General Formula (S) 3 - 10 -member as nonaromatic ring and it issynonymous.

[0043]

As for R<sub>0</sub>', R<sub>0</sub>", R<sub>x</sub>, Q<sub>0</sub>, n, and m those in General Formula (S) and it issynonymous.

【0044】

一般式(A)中、X が表すカルコゲン原子としては、具体的には硫黄原子、セレン原子、テルル原子であり、好ましくは硫黄原子である。

R<sub>a</sub>は水素原子、ハロゲン原子、炭素数が7以下の鎖状脂肪族基を表すが、ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等であり、炭素数が7以下の鎖状脂肪族基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ヘキサジエニル基、エテニル-2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基等が挙げられる。

Rとしては炭素数が7以下の鎖状脂肪族基であることが好ましく、中でもメチル基、エチル基、イソプロピル基であることが好ましい。

【0045】

これらの基は更に置換基を有していても良く、置換基としては、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、シクロアルキル基(例えば、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等)、シクロアルケニル基(例えば、1-シクロアルケニル基、2-シクロアルケニル基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等)、アルキルカルボニルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基等)、カルボキシ基、アルキルカルボニルアミノ基(例えば、アセチルアミノ基等)、ウレイド基(例えば、メチルアミノカルボニルアミノ基等)、アルキルスルホニルアミノ基(例えば、メタンスルホニルアミノ基等)、アルキルスルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基等)、カルバモイル基(例えば、カルバモイル基、N,N-ジメチルカルバモイル基、N-ホルリノカルボニル基等)、スルファモイル基(スルファモイル基、N,N-ジメチルスルファモイル基、ホルフォリノスルファモイル基等)、トリフルオロメチル基、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、アルキルスルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド基、ブタンスルホンアミド基等)、アルキルアミノ基(例えばアミノ基、N,N-ジメチルアミノ基、N,N-ジエチルアミノ基等)、スルホ基、ホスフォノ基、サルファイト基、スルフィノ基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基(例えば、メタンスルホニルアミノカルボニル基、エタンスルホニルアミノカルボニル基等)、アルキルカルボニルアミノスルホニル基(例えば、アセトアミドスルホニル

【0044】

With sulfur atom, selenium atom, tellurium atom, it is a preferably sulfur atom concretely in General Formula (A), as chalcogen atom which X displays.

As for R<sub>a</sub> hydrogen atom, halogen atom, carbon number chain aliphatic group of 7 or less is displayed but, as halogen atom, carbon number with such as for example fluorine atom, chlorine atom, bromine atom you can list for example methyl group, ethyl group, propyl group, isopropyl group, butyl group, hexyl group, heptyl group, vinyl group, allyl group, butenyl group, hexadienyl group, ethenyl-2-propenyl group, 3-butenyl group, 1-methyl-3-propenyl group, 3-pentenyl group, 1-methyl-3-butenyl group etc as the chain aliphatic group of 7 or less.

carbon number is chain aliphatic group of 7 or less as R, it is desirable, it is a methyl group, ethyl group, isopropyl group even among them, it is desirable.

【0045】

these groups furthermore to be good having possessed substituent, as the substituent, halogen atom (for example fluorine atom, chlorine atom, bromine atom etc), cycloalkyl group (for example cyclohexyl group, cycloheptyl group etc), cycloalkenyl group (for example 1-cycloalkenyl group, 2-cycloalkenyl group etc), alkoxy group (for example methoxy group, ethoxy group, propoxy group etc), the alkyl carbonyl oxy group (for example acetyl oxy group etc), alkyl thio group (for example methylthio group, trifluoromethyl thio basis etc), carboxyl group, alkyl carbonyl amino group (for example acetylamino group etc), ureido group (for example methylamino carbonyl amino group etc), alkyl sulfonyl amino group (for example methane sulfonyl amino group etc), the alkyl sulfonyl group (for example methane sulfonyl group, trifluoromethane sulfonyl group etc), carbamoyl group (for example carbamoyl group, N, N-dimethyl carbamoyl group, N-morpholino carbonyl group etc), sulfamoyl group (sulfamoyl group, N, N-dimethyl sulfamoyl group, morpholino sulfamoyl group etc), trifluoromethyl group, hydroxyl group, nitro group, cyano group, alkyl sulfonamide group (for example methane sulfonamide group, butane sulfonamide group etc), alkyl amino group (for example amino group, N, N-dimethylamino group, N, N-diethyl amino base etc), sulfo group, staple fiber おの basis and sulfite basis, sulfino group, alkyl sulfonyl amino carbonyl group (for example methane sulfonyl amino carbonyl group, ethane sulfonyl amino carbonyl group etc), alkyl carbonyl amino sulfonyl group (for example acetamide sulfonyl group, methoxy acetamide sulfonyl group etc), alkynyl amino carbonyl group (for example acetamide

基、メトキシアセトアミドスルホニル基等)、アルキルアミノカルボニル基(例えば、アセトアミドカルボニル基、メトキシアセトアミドカルボニル基等)、アルキルスルフィニルアミノカルボニル基(例えば、メタンスルフィニルアミノカルボニル基、エタンスルフィニルアミノカルボニル基等)等が挙げられる。

また、置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なっている場合も良い。

【0046】

R'、R'' はアルキル基を表すが、具体的には炭素数 1~10 のアルキル基であることが好ましい。

具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、iso-ペンチル基、2-エチル-ヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、1-メチルシクロヘキシル基、エチニル-2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、1-シクロアルケニル基、2-シクロアルケニル基、エチニル基、1-プロピニル基等が挙げられる。

より好ましくは、メチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基である。

さらに好ましくはメチル基、t-ブチル基、1-メチルシクロヘキシル基であり、もっとも好ましくはメチル基である。

これらの基はさらに置換基を有していても良く、該置換基としては前述の環上の置換基をあげることができる。

複数の R'、R'' は同じでも異なっている場合でも良いが、最も好ましくはすべてがメチル基の場合である。

【0047】

以下に本発明の一般式(S)、(T)、及び(A)で表される化合物の具体例を列記するが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0048】

【化 7】

carbonyl group, methoxy acetamide carbonyl group etc), you can list alkyl sulfinyl amino carbonyl group (for example methane sulfinyl amino carbonyl group, ethane sulfinyl amino carbonyl group etc) etc.

In addition, when substituent is a two or more, being same, differing, it is good being.

[0046]

R' and R'' displays alkyl group, but it is a alkyl group of carbon number 1~10 concretely, it is desirable .

You can list methyl group, ethyl group, propyl group, isopropyl group, butyl group, t-butyl group, pentyl group, iso-pentyl group, 2-ethyl-hexyl group, octyl group, decyl group, cyclohexyl group, cycloheptyl group, 1-methyl cyclohexyl group, ethenyl-2-propenyl group, 3-butenyl group, 1-methyl-3-propenyl group, 3-pentenyl group, 1-methyl-3-butenyl group, 1-cycloalkenyl group, 2-cycloalkenyl group, ethinyl group, 1-propenyl group etc as embodiment.

It is a more preferably, methyl group, ethyl group, isopropyl group, t-butyl group, cyclohexyl group, 1-methyl cyclohexyl group.

Furthermore with preferably methyl group, t-butyl group, 1-methyl cyclohexyl group, most it is a preferably methyl group.

these groups furthermore, can be good having possessed substituent increase substituent with respect to aforementioned ring as said substituent.

R' and R'' of multiple is good being being same, differing, but most preferably everything in case of methyl group is.

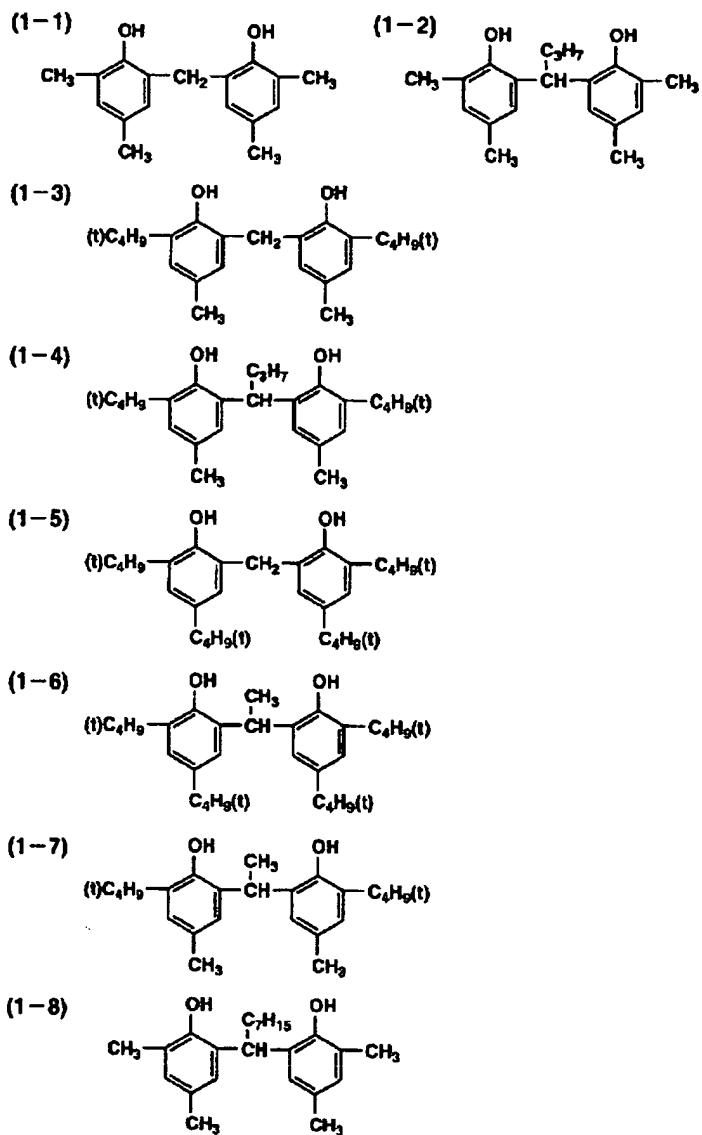
[0047]

General Formula of this invention (S), (T), and embodiment of compound which is displayed with (A) is listed below, but this invention is not something which is limited in these.

[0048]

[Chemical Formula 7]





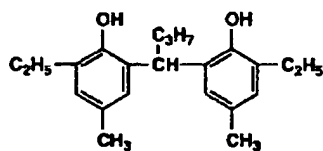
【0049】

【化 8】

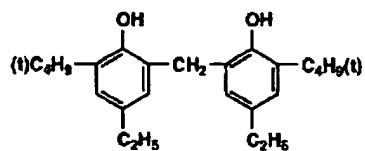
[0049]

[Chemical Formula 8]

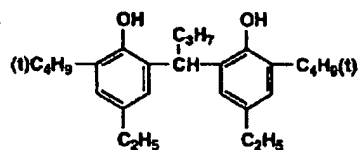
(1-9)



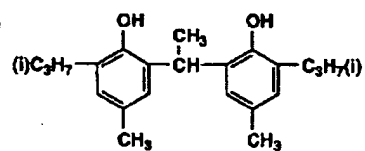
(1-10)



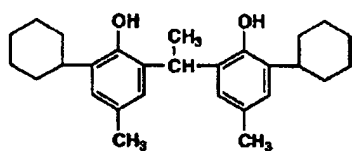
(1-11)



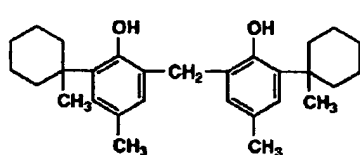
(1-12)



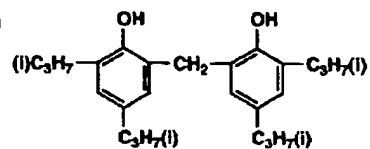
(1-13)



(1-14)



(1-15)

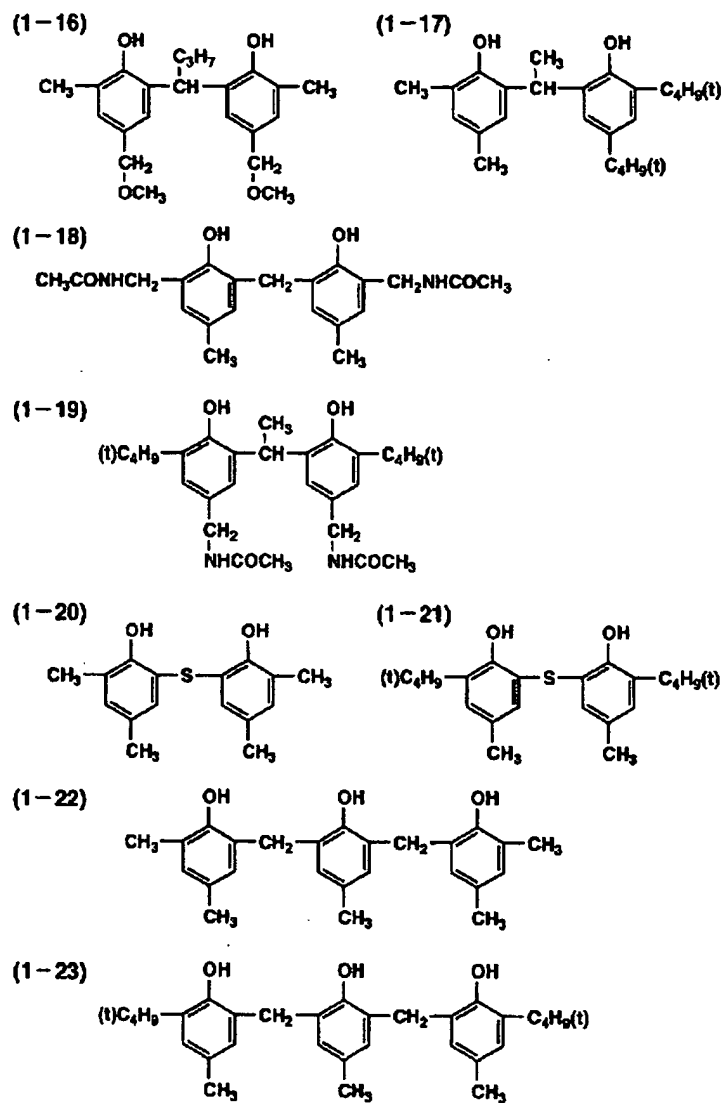


【0050】

【化 9】

[0050]

[Chemical Formula 9]



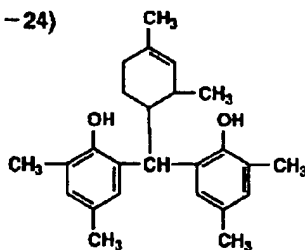
【0051】

【化 10】

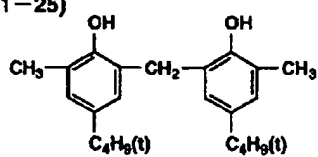
[0051]

[Chemical Formula 10]

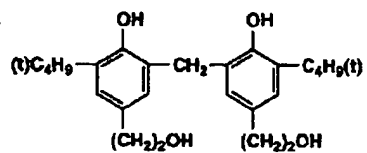
(1-24)



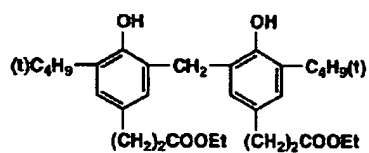
(1-25)



(1-26)



(1-27)



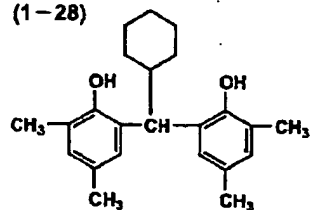
【0052】

【化 11】

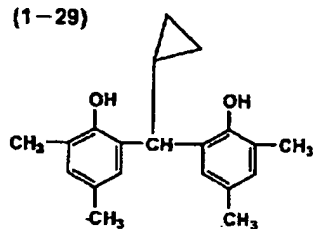
[0052]

[Chemical Formula 11]

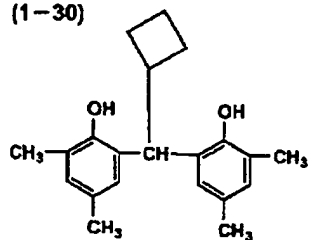
(1-28)



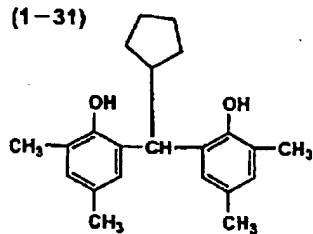
(1-29)



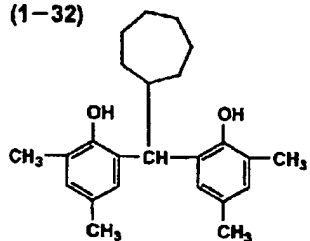
(1-30)



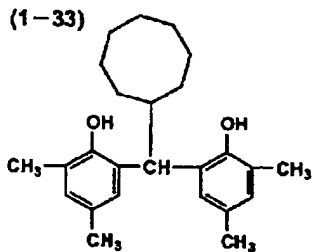
(1-31)



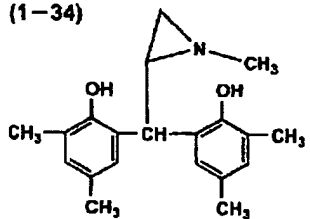
(1-32)



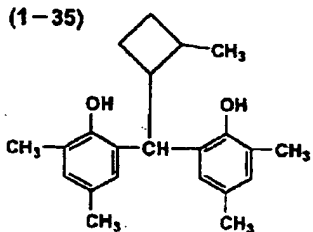
(1-33)



(1-34)



(1-35)



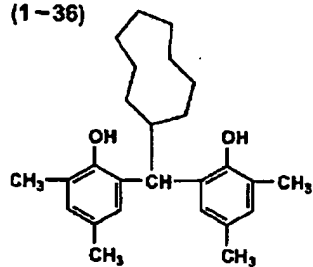
[0053]

[化 12]

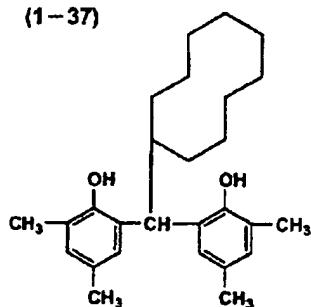
[0053]

[Chemical Formula 12]

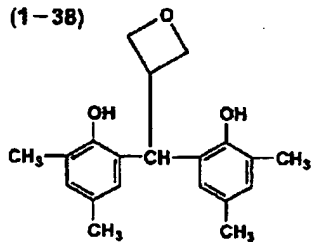
(1-36)



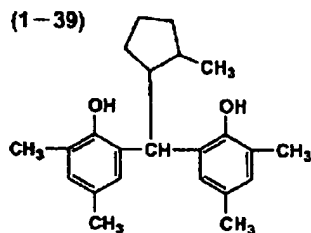
(1-37)



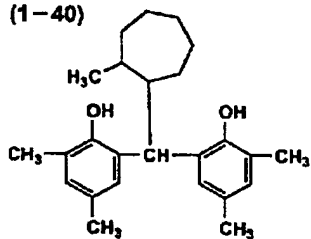
(1-38)



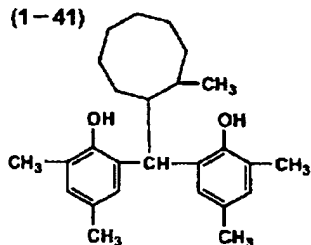
(1-39)



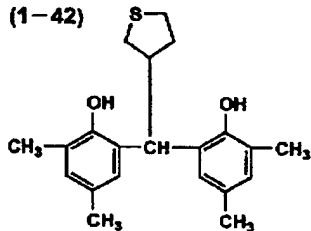
(1-40)



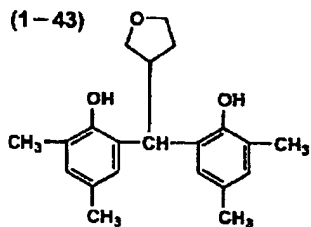
(1-41)



(1-42)



(1-43)

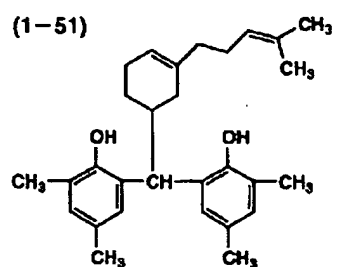
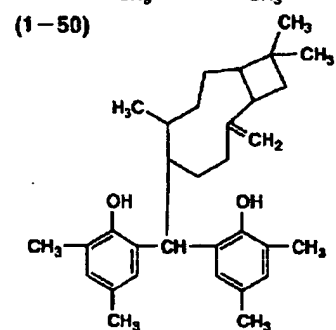
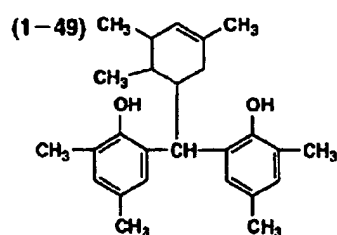
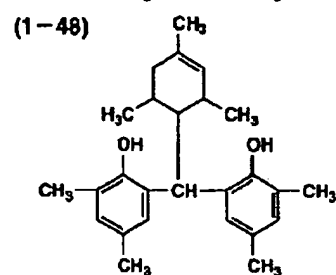
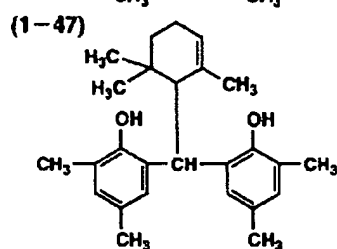
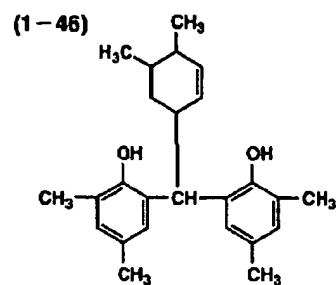
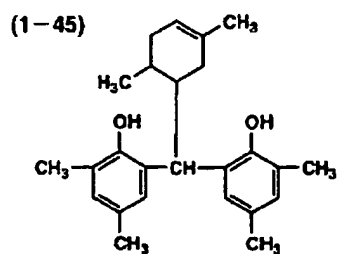
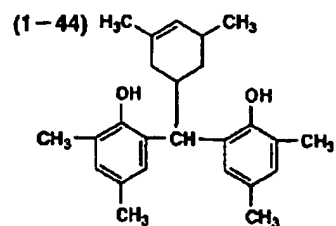


【0054】

【化 13】

【0054】

【Chemical Formula 13】

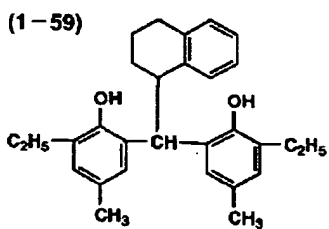
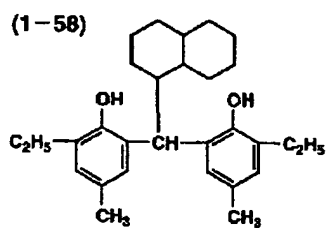
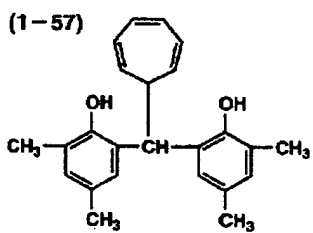
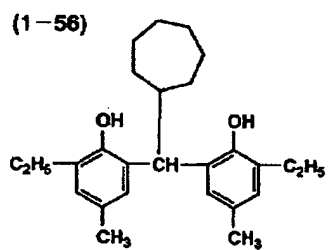
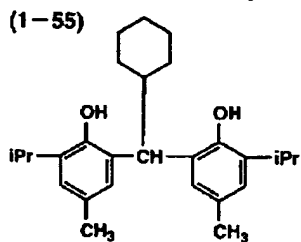
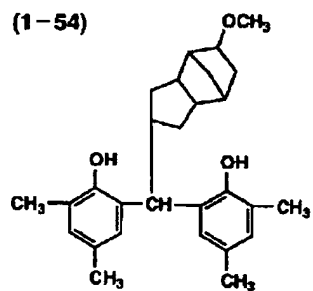
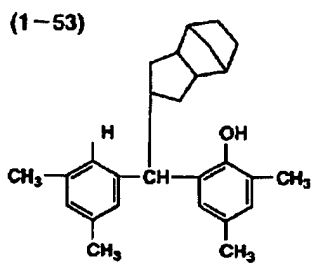
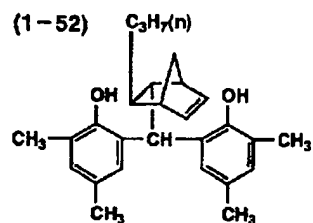


【0055】

【化 14】

[0055]

[Chemical Formula 14]



【0056】

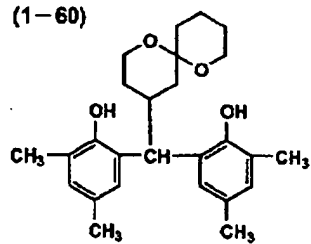
【化 15】

[0056]

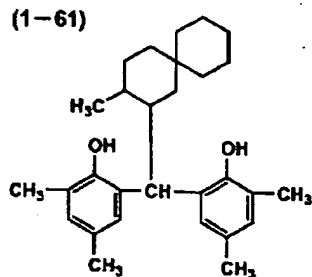
[Chemical Formula 15]



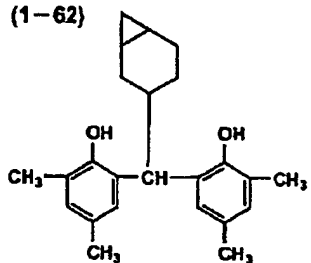
(1-60)



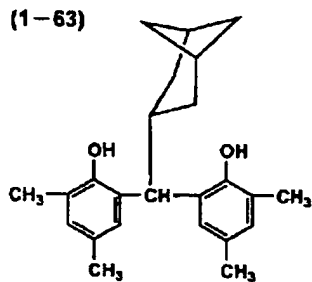
(1-61)



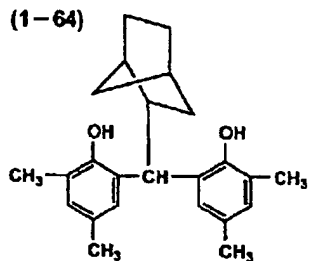
(1-62)



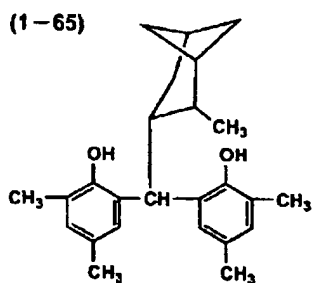
(1-63)



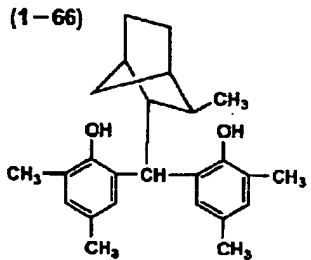
(1-64)



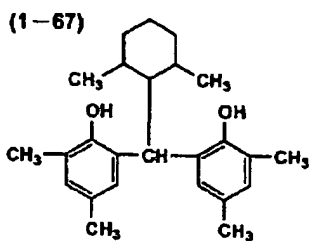
(1-65)



(1-66)



(1-67)



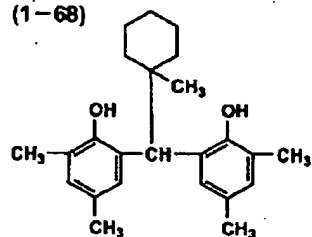
[0057]

[化 16]

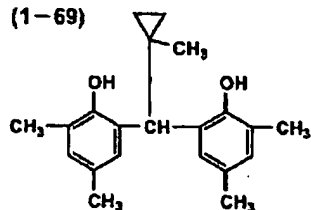
[0057]

[Chemical Formula 16]

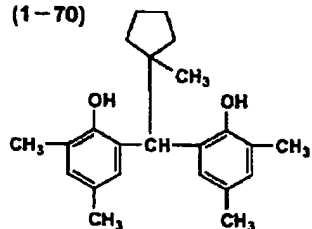
(1-68)



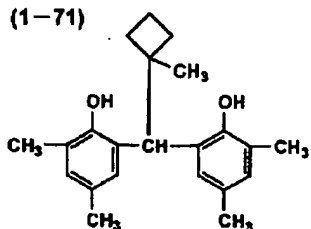
(1-69)



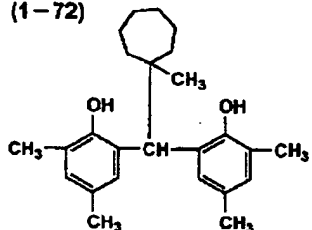
(1-70)



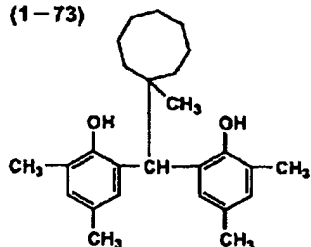
(1-71)



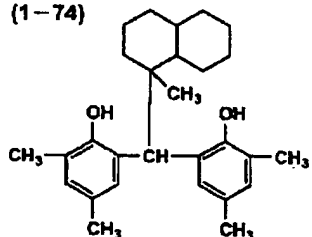
(1-72)



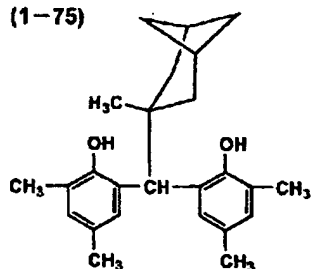
(1-73)



(1-74)



(1-75)



【0058】

本発明の一般式(S)、(T)、及び(A)で表される化合物は従来公知の方法により容易に合成することができる。

好ましい合成スキームを一般式(S)を例にとり以下に図示する。

【0059】

【化 17】

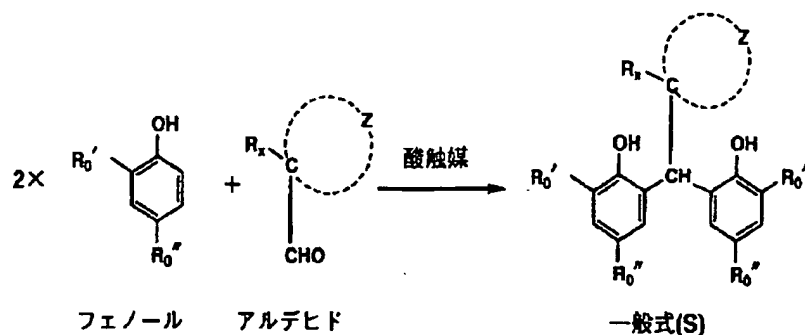
【0058】

General Formula of this invention (S), (T), and it can synthesize compound which is displayed with (A) easily with method of prior public knowledge.

Desirable synthesis scheme you take General Formula (S) as example and illustrate below.

【0059】

【Chemical Formula 17】



【0060】

即ち、好ましくは2当量のフェノール及び1当量のアルデヒドを無溶媒で、もしくは適当な有機溶媒で溶解または懸濁させ、触媒量の酸を加えて、好ましくは-20 deg C~120 deg Cの温度下で0.5~60時間反応させることにより好収率で目的とする一般式(S)で表される化合物を得ることができる。

一般式(T)又は(A)で表される化合物についても同様である。

【0061】

有機溶媒として好ましくは、炭化水素系有機溶媒であり、具体的にはベンゼン、トルエン、キシレン、ジクロロメタン、クロロホルム等が挙げられる。

好ましくはトルエンである。

さらに収率の点からは無溶媒で反応させることが最も好ましい。

酸触媒としてあらゆる無機酸、有機酸を使用することができるが、濃塩酸、p-トルエンスルホン酸、及び磷酸が好ましく用いられる。

触媒量としては対応するアルデヒドに対して0.001当量~1.5当量使用することが好ましい。

反応温度として好ましくは室温付近(15 deg C~25 deg C)が好ましく、反応時間としては3~20時間が好ましい。

【0062】

本発明では米国特許第 3,589,903 号、同第 4,021,249 号若しくは英国特許第 1,486,148 号各明細書及び特開昭 51-51933 号、同 50-36110 号、同 50-116023 号、同 52-84727 号若しくは特公昭 51-35727 号公報に記載されたポリフェノール化合物、例えば、2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル、6,6'-ジブromo-2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル等の米国特許第 3,672,904 号

【0060】

Namely, melting or suspension doing phenol of preferably 2 equivalent and the aldehyde of 1 equivalent with solventless, or with suitable organic solvent, it can acquire the compound which is displayed with General Formula (S) which it makes objective with good yield by reacting under temperature of preferably-20 deg C~120 deg C including the acid of catalyst amount, 0.5 - 60 hour.

It is similar General Formula (T) or concerning compound which is displayed with (A).

【0061】

With preferably, hydrocarbon organic solvent, you can list benzene, toluene, xylene, dichloromethane, chloroform etc concretely as organic solvent.

It is a preferably toluene.

Furthermore from point of yield it reacts with solventless it is most desirable.

All inorganic acid, organic acid can be used as acid catalyst, but it can use concentrated hydrochloric acid, p-toluenesulfonic acid, and the phosphoric acid desirably.

As catalyst amount 0.001 equivalent~1.5 equivalent uses vis-a-vis aldehyde which corresponds is desirable.

preferably room temperature vicinity (15 deg C~25 deg C) is desirable as reaction temperature, 3 - 20 hour are desirable as reaction time.

【0062】

With this invention U.S. Patent 3,589,903 number, same No. 4,021,249 number or English Patent No. 1,486,148 number each specification and Japan Unexamined Patent Publication Showa 51- 51933 number, same 50 - 36,110, same 50 -116023, same 52 - 84727 or polyphenol chemical compound which is stated in Japan Examined Patent Publication Sho 51- 35727 disclosure, bis naphthol, which is stated in for example 2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl,

明細書に記載されたビスナフトール類、更に、例えば、4-ベンゼンスルホンアミドフェノール、2-ベンゼンスルホンアミドフェノール、2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノール、4-ベンゼンスルホンアミドナフトール等の米国特許第 3,801,321 号明細書に記載されているようなスルホンアミドフェノール又はスルホンアミドナフトール類も銀イオン還元剤として用いることができる。

#### 【0063】

前記一般式(S)、(T)、及び(A)で表される化合物を始めとする還元剤の使用量は好ましくは銀 1 モル当り  $1 \times 10^{-2}$ ~10 モル、特に  $1 \times 10^{-2}$ ~1.5 モルである。

#### 【0064】

本発明の光熱写真ドライイメージング材料に使用される還元剤の量は、有機銀塩や還元剤の種類、その他の添加剤によって変化するが、一般的には有機銀塩 1 モル当たり 0.05 モル乃至 10 モル好ましくは 0.1 モル乃至 3 モルが適当である。

又この量の範囲内において、上述した還元剤は 2 種以上併用されてもよい。

本発明においては、前記還元剤を塗布直前に感光性ハロゲン化銀及び有機銀塩粒子及び溶媒からなる感光乳剤溶液に添加混合して塗布した方が、停滞時間による写真性能変動が小さく好ましい場合がある。

#### 【0065】

本発明の光誘起によって銀を酸化する機能を有する化合物とは、分子量 500 以下のハロゲン化合物を挙げることができる。

例えば、2-トリブロモメチルスルホニルピリジン、2-トリブロモメチルスルホニルキノリン等、又は特開 2001-31644 号、同 2001-272747 号、米国特許 6,316,670 号、同 6,274,301 号等に記載の化合物が挙げられる。

一般に、これらの化合物を使用することにより、銀塩光熱写真ドライイメージング材料自体の保存性及び現像後の画像保存性を改良することができる。

しかし、本発明の一般式(1)で表される化合物を使用すると、上記光誘起によって銀を酸化する機能を有する化合物は、不使用、又は  $1 \times 10^{-3}$  モル/m<sup>2</sup> 以下、好ましくは  $0.5 \times 10^{-3}$  モル/m<sup>2</sup> 以下

6,6'-dibromo-2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl or other U.S. Patent 3,672,904 specification furthermore, You can use sulfonamide phenol or kind of sulfonamide naphthol which is stated in the for example 4- benzenesulfonamide phenol, 2- benzenesulfonamide phenol, 2,6-dichloro-4- benzenesulfonamide phenol, 4- benzenesulfonamide naphthol or other U.S. Patent 3,801,321 specification as silver ion reductant.

#### 【0063】

Aforementioned General Formula (S), (T), and amount used of reductant which begins compound which is displayed with (A) is preferably silver per mole  $1 \times 10^{-2}$ ~10 mole, especially  $1 \times 10^{-2}$ ~1.5 mole.

#### 【0064】

Quantity of reductant which is used for optical thermal photograph dry imaging material of this invention changes with kind, other additive of organic silver salt and the reductant, but organic silver salt per mole 0.05 mole to 10 mole preferably 0.1 mole to 3 mole is suitable generally.

In addition reductant which description above is done 2 kinds or more maybe jointly used in inside range of this quantity.

Regarding to this invention, adding and mixing doing aforementioned reductant in photosensitive emulsion solution which consists of photosensitive silver halide and organic silver salt particle and solvent immediately before coating fabric, one which coating fabric is done, are times when photographic performance fluctuation is desirable small with the residence time.

#### 【0065】

compound which possesses function which silver oxidation is done, halogen compound of molecular weight 500 or below can be listed with optical being induced of this invention.

for example 2- tribromo methyl sulfonyl pyridine, 2- tribromo methyl sulfonyl quinoline etc, or Japan Unexamined Patent Publication 2001- 31 644 number and the same 2,001 - 272747, U.S. Patent 6, 31 6,670 number, you can list compound which in the same 6,274,301 etc is stated.

Generally, storage property of silver salt optical thermal photograph dry imaging material itself and image storage property after developing can be improved by using these compound.

But, when compound which is displayed with General Formula (1) of this invention is used, with above-mentioned optical being induced as for compound which possesses function which silver oxidation is done, reducing below non-

に減じて銀塩光熱写真ドライイメージング材料自体の保存性及び現像後の画像保存性を劣化することなく、感度、Dmax 及び銀のカバリングパワーを上昇することができる。

更に、本発明の銀イオン還元剤を併用すると更に好ましい効果を与える。

【0066】

本発明に係る感光性ハロゲン化銀について説明する。

ハロゲン化銀は、光センサーとして機能するものであり、画像形成後の白濁を低く抑える為又、良好な画質を得るために粒子サイズが小さいものが好ましい。

平均粒子サイズで  $0.08 \mu\text{m}$  以下、好ましくは  $0.01 \mu\text{m}$ ~ $0.08 \mu\text{m}$ 、特に  $0.02 \mu\text{m}$ ~ $0.06 \mu\text{m}$  が好ましい。

含有率は 70%以上が好ましい。

感度や階調調整のためにやや大きい粒子が好ましい。

平均粒子サイズで  $0.1 \mu\text{m}$  以下、好ましくは  $0.04 \mu\text{m}$ ~ $0.1 \mu\text{m}$ 、特に  $0.05 \mu\text{m}$ ~ $0.08 \mu\text{m}$  が好ましい。

含有率は 30%以下が好ましい。

【0067】

又、ハロゲン化銀の形状としては特に制限はなく、立方体、八面体の所謂正常晶や正常晶でない球状、棒状、平板状等の粒子がある。

又ハロゲン化銀組成としても特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀のいずれであってもよい。

【0068】

ハロゲン化銀の量は後述の非感光性有機銀塩に対し銀比率で 3%~7%が好ましく、更に好ましくは 5%~7%の間である。

【0069】

本発明に用いられるハロゲン化銀が粒子体積の 1/2 より表面に、元素周期表の 6 族から 11 族に属する金属イオンを含有することが必要である。

上記の金属としては、W、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Au が好ましい。

using or  $1 \times 10^{-3} \text{ mole/m}^2$  and below preferably  $0.5 \times 10^{-3} \text{ mole/m}^2$ , storage property of silver salt optical thermal photograph dry imaging material itself or image storage property after developing without deteriorating, covering power of sensitivity, Dmax and silver it can rise.

Furthermore, when silver ion reductant of this invention is jointly used, further more desirable effect is given.

[0066]

You explain concerning photosensitive silver halide which relates to this invention.

As for silver halide, being something which functions as photosensor, in order to hold down clouding after image formation low, those where the particle size is small in order to obtain also, satisfactory image quality are desirable.

$0.08 \mu\text{m}$  or less, preferably  $0.01 \mu\text{m}$ ~ $0.08 \mu\text{m}$ , especially  $0.02 \mu\text{m}$ ~ $0.06 \mu\text{m}$  are desirable with average particle size.

content 70% or more is desirable.

A little large particle is desirable because of sensitivity and gradation adjustment.

$0.1 \mu\text{m}$  or less, preferably  $0.04 \mu\text{m}$ ~ $0.1 \mu\text{m}$ , especially  $0.05 \mu\text{m}$ ~ $0.08 \mu\text{m}$  are desirable with average particle size.

content 30% or less is desirable.

[0067]

As shape of also, silver halide there is not especially restriction, there is a spherical shape, rod shape, flat plate or other particle which is not a generally known regular crystal and a regular crystal of the cube, octahedron.

In addition as silver halide composition there is not especially restriction, is good with whichever of silver chloride, silver bromochloride, silver chloriodobromide, silver bromide, silver bromiodide, silver iodide.

[0068]

As for quantity of silver halide 3% - 7% is desirable with silver ratio vis-a-vis later mentioned photo-insensitive organic silver salt, furthermore it is between the preferably 5%~7%.

[0069]

silver halide which is used for this invention, contains metal ion which from Group 6 of element Periodic Table belongs to Group 11 is necessary from 1/2 of particle volume in surface.

As above-mentioned metal, W, Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir, Pt, Au is desirable.

特に好ましいのは、Fe、Co、Ru、Rh、Re、Os、Irである。

これらの金属イオンが少なくとも1種をハロゲン化銀粒子体積の3/5より表面に含有することが好ましく、更に好ましくは同モルの金属イオンが体積の3/4より表面に含有することである。

【0070】

これらの金属イオンは金属錯体または金属錯体イオンの形でハロゲン化銀に導入できる。

これらの金属錯体または金属錯体イオンとしては、下記一般式で表される6配位金属錯体が好ましい。

【0071】

一般式  $\{ML_6\}^m$

式中、Mは周期表の6~11族の元素から選ばれる遷移金属、Lは架橋配位子、mは0、-、2-または3-を表す。

Lで表される配位子の具体例としては、ハロゲン化物(弗化物、塩化物、臭化物及び沃化物)、シアン化物、シアナート、チオシアナート、セレノシアナート、テルロシアナート、アジド及びアコの各配位子、ニトロシル、チオニトロシル等が挙げられ、好ましくはアコ、ニトロシル及びチオニトロシル等である。

アコ配位子が存在する場合には、配位子の一つまたは二つを占めることが好ましい。

Lは同一でもよく、また異なってもよい。

【0072】

Mとして特に好ましい具体例は、ロジウム(Rh)、ルテニウム(Ru)、レニウム(Re)、イリジウム(Ir)及びオスミウム(Os)である。

【0073】

以下に遷移金属錯体イオン或いは錯化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0074】

1:  $\{RhCl_6\}^{3-}$

2:  $\{RuCl_6\}^{3-}$

3:  $\{ReCl_6\}^{3-}$

4:  $\{RuBr_6\}^{3-}$

5:  $\{OsCl_6\}^{3-}$

6:  $\{IrCl_6\}^{2-}$

Fact that especially it is desirable is Fe, Co, Ru, Rh, Re, Os, Ir.

These metal ion from 3/5 of silver halide particle volume contain at least 1 kind in surface to be desirable, furthermore metal ion of preferably equimolar is to contain in surface from 3/4 of volume.

[0070]

It can introduce these metal ion into silver halide in form of metal complex or metal complex ion.

As these metal complex or metal complex ion, hexadentate metal complex which is displayed with the below-mentioned General Formula is desirable.

[0071]

General Formula  $\{ML_6\}^{<sup>m}$

In Formula, as for M as for transition metal, L which from element of 6 - Group 11 of Periodic Table is chosen 0, -, 2 - or 3 - you display crosslinking ligand, m.

halide compound (fluoride, chloride, bromide and iodide), you can list cyanide, cyanate, thiocyanate, seleno cyanate, telluro cyanate, azido and each ligand, nitrosyl, thionitrosyl etc of aquo as embodiment of ligand which is displayed with L, it is a preferably aquo, nitrosyl and a thionitrosyl etc.

When aquo ligand exists, one or two of ligand is occupied, it is desirable.

L may be same, in addition to differ is possible.

[0072]

Especially desirable embodiment, rhodium (Rh), ruthenium (Ru), rhenium (Re), iridium (Ir) and osmium (Os) as M.

[0073]

embodiment of transition metal complex ion or complex is shown below, but this invention is not limited in these.

[0074]

1:  $\{RhCl_6\}^{<sup>3-}$

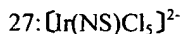
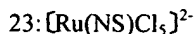
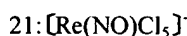
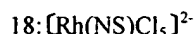
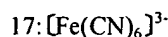
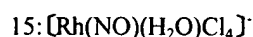
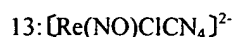
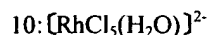
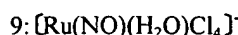
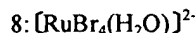
2:  $\{RuCl_6\}^{<sup>3-}$

3:  $\{ReCl_6\}^{<sup>3-}$

4:  $\{RuBr_6\}^{<sup>3-}$

5:  $\{OsCl_6\}^{<sup>3-}$

6:  $\{IrCl_6\}^{<sup>2-}$



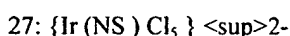
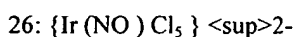
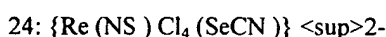
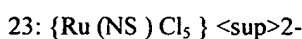
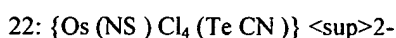
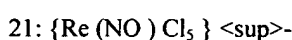
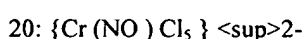
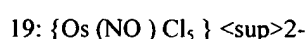
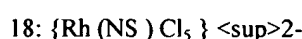
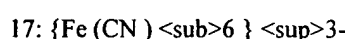
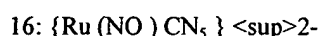
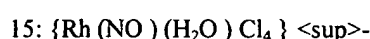
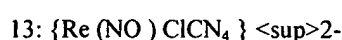
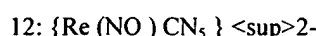
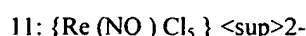
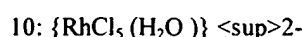
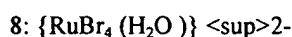
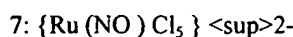
これらの金属のイオンまたは錯体イオンは一種類でもよいし、同種の金属及び異種の金属を二種以上併用してもよい。

これらの金属のイオンまたは錯体イオンの含有量としては、一般的にはハロゲン化銀 1 モル当たり  $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-2}$  モルが適当であり、好ましくは  $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-4}$  モルである。

【0075】

これらの金属を提供する化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましく、ハロゲン化銀粒子の調製、つまり核形成、成長、物理熟成、化学増感の前後のどの段階で添加してもよいが、特に核形成、成長、物理熟成の段階で添加するのが好ましく、更には核形成、成長の段階で添加するのが好ましく、最も好ましくは核形成の段階で添加する。

【0076】



ion or complex ion of these metal it is good even with one kind and, metal of same kind and metal of different kind 2 kinds or more it is possible to jointly use.

As ion of these metal or content of complex ion, per mole of silver halide  $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-2}$  mole being suitable generally, it is a preferably  $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-4}$  mole.

【0075】

It adds compound which offers these metal, at time of silver halide grain forming, is installed in silver halide particle it is desirable manufacturing silver halide particle, in other words is possible to add, with whichever step of front and back of nucleus formation, growth and physical ripening, chemical sensitization, but to add with step of especially nucleus formation, growth and physical ripening, it is desirable. Furthermore it is desirable, adds with step of most preferably nucleus formation to add with step of nucleus formation, growth.

【0076】

添加に際しては、分割して添加してもよく、ハロゲン化銀粒子中に均一に含有させることもできるし、特開昭 63-29603 号、特開平 2-306236 号、同 3-167545 号、同 4-76534 号、同 6-110146 号、同 5-273683 号等に記載されている様に粒子内に分布を持たせて含有させることもできる。

好ましくは粒子内部に分布をもたせることができる。

#### 【0077】

これらの金属化合物は、水或いは適当な有機溶媒(例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類)に溶解して添加することができるが、例えば金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物と NaCl、KCl とを一緒に溶解した水溶液を、粒子形成中の水溶性銀塩溶液または水溶性ハライド溶液中に添加しておく方法、或いは銀塩溶液とハライド溶液が同時に混合されるとき第 3 の水溶液として添加し、3 液同時混合の方法でハロゲン化銀粒子を調製する方法、粒子形成中に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入する方法、或いはハロゲン化銀調製時に予め金属のイオンまたは錯体イオンをドーブしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させる方法等がある。

特に、金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物と NaCl、KCl とを一緒に溶解した水溶液を水溶性ハライド溶液に添加する方法が好ましい。

#### 【0078】

粒子表面に添加する時には、粒子形成直後または物理熟成時途中もしくは終了時または化学熟成時に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入することもできる。

#### 【0079】

本発明においては、感光性ハロゲン化銀粒子は粒子形成後に脱塩してもなくてもよいが、脱塩を施す場合、ヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている方法の水洗により脱塩することができる。

#### 【0080】

本発明に係る感光性ハロゲン化銀粒子を含むハロゲン化銀乳剤を調製する方法としては、P.Glaftides 著 Chimie et Physique Photographique(Paul Montel 社刊、1967 年)、G.F.Duffin 著 Photographic Emulsion

At time of addition, dividing, to be possible to add, it is possible also in silver halide particle to contain in uniform, and, as Japan Unexamined Patent Publication Showa 63-29603 number and Japan Unexamined Patent Publication Hei 2-306236 number, same 3 - 167545, same 4 - 76534, same 6 - 110,146, same in 5 - 273683 etc stated, being able to give distribution inside particle, it is possible also to contain.

distribution can be given in preferably particle internal, it is possible .

#### 【0077】

Melting in water or suitable organic solvent (for example alcohols, ethers, glycols, ketones, esters, amides ), it can add these metal compound,, but the aqueous solution of powder of for example metal compound or aqueous solution which melts metal compound and NaCl, KCl together, method of adding to water soluble silver salt solution in the grain forming or in water solubility halide solution. Or when silver salt solution and halide solution are mixed simultaneously, of adding as aqueous solution of third manufacturing silver halide particle with method of 3 liquid simultaneous mixtures method. Method of throwing aqueous solution of metal compound of necessary amount to the reactor in grain forming. Or at time of silver halide manufacturing beforehand adding another silver halide particle which ion or complex ion of metal dope is done, there is a method etc which it melts.

Especially, method which adds aqueous solution of powder of metal compound or aqueous solution which melts metal compound and NaCl, KCl together to water solubility halide solution is desirable.

#### 【0078】

When adding to particle surface, at time immediately after or physical ripening grain forming middle or when ending or time of chemical ripening it is possible also to throw aqueous solution of metal compound of necessary amount to the reactor.

#### 【0079】

Regarding to this invention, as for photosensitive silver halide particle desalting doing after the grain forming, it is not necessary to do,, but when it administers desalting,desalting it is possible by, water wash of method which is informed with this industry such as noodle method、 flocculation method.

#### 【0080】

P. Glaftides work Chimie et Physique Photographique (Paul Montel corporation publication, 1967 years), G.F.Duffin work Photographic Emulsion Chemistry (The Focal Press publication, 1966), there is a method which is stated in V.L. Zelikman et al work Making and Coating Photographic



Chemistry(The Focal Press 刊、1966 年)、V.L.Zelikman et al 著 Making and Coating Photographic Emulsion(The Focal Press 刊、1964 年)等に記載された方法があり、これらを用いて本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤を調製することができる。

即ち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、又可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる方法としては、片側混合法、同時混合法、それらの組合せ等のいずれを用いてもよい。

代表的にはハロゲン化銀乳剤は反応母液となる保護コロイド(ゼラチン等の親水性コロイドが使用される)溶液中で銀塩水溶液とハロゲン化物水溶液を混合し核生成、結晶成長を行い調製するが、ハロゲン化物水溶液や銀塩水溶液の添加法としてダブルジェット法が一般的である。

この中でもpAg や pH を制御しつつ各成分を混合し上記核生成及び結晶成長を行うコントロールダブルジェット法が代表的である。

又、まず、種粒子を調製(核生成)した後、この成長を引き続き同じ条件で、又は別の条件下で行う(結晶成長或いは熟成)といった 2 段階で行う方法等、様々なヴァリエーションを含んでいる。

要は保護コロイド水溶液中での混合工程において銀塩水溶液とハロゲン化物水溶液の混合条件を規定することにより、その晶癖やサイズを様々なコントロールする事は当業界でよく知られている。

これら混合工程に続いて調製した乳剤中から過剰の塩類を除去する脱塩工程が行われる。

脱塩工程としては、調製したハロゲン化銀乳剤に凝集剤を加えることでハロゲン化銀粒子を、保護コロイドであるゼラチンと共に凝集沈殿させ、これを塩類を含む上澄み液と分離するフロキュレーション法がよく知られている。

デカンテーションにより上澄み液を取り除き、更に凝集沈降したハロゲン化銀粒子を含むゼラチン凝析物内に含まれる過剰の塩類を除くために溶解、フロキュレーション、デカンテーションを繰り返す。

また限外濾過法により可溶性塩類を取り除く方法

Emulsions (The Focal Press publication, 1964) etc as method which manufactures silver halide emulsion which includes photosensitive silver halide particle which relates to the this invention, it can manufacture silver halide emulsion which is used for this invention making use of these.

Namely, it is good acidic method, neutral method, ammonia method or other whichever, making use of those combination or other which of one side mixing method, simultaneous mixing method, in addition soluble silver salt and soluble halogen salt as the method which reacts, it is good.

As for silver halide emulsion it mixes silver saline solution and halide compound aqueous solution in the protective colloid (gelatin or other hydrophilic colloid is used.) solution which becomes reaction mother liquor to representative does nucleation, crystal growth and manufactures, but double-jet method is general as addition method of halide compound aqueous solution and silver saline solution.

While even among these controlling pAg and pH, it mixes each component and above-mentioned nucleation and controlled double jet method which does the crystal growth are representative.

also, first, after manufacturing (nucleation) seed grain, this growth it continues and with same condition, or does under another condition (crystal growth or maturity) with, various ヴァリエーション such as method which is done with 2-stage where you said are included.

As for main point in protective colloid aqueous solution as for crystal habit and controlling the size variously being this industry it is well informed by silver saline solution and stipulating mixing condition of halide compound aqueous solution in mixing step.

Following these mixing step, desalting step which removes salts of excess from in emulsion which it manufactures is done.

As desalting step, with gelatin which is a protective colloid agglomeration and precipitation doing the silver halide particle, by fact that flocculant is added to silver halide emulsion which is manufactured, this flocculation method which is separated with supernatant which includes salts is well known.

It removes supernatant due to decantation, furthermore it melts in order to exclude salts of excess which is included inside gelatin coagulum which includes silver halide particle which coagulation and settling is done repeats flocculation, decantation.

In addition also method which removes soluble salt by

法も良く知られている。

これは限外濾過膜を用いることでハロゲン化銀粒子やゼラチンの様なサイズの大きい粒子や分子量の大きい分子は透過しない合成膜を用いて低分子量の不要な塩類を除去する方法である。

【0081】

本発明における感光性ハロゲン化銀に含有される親水性コロイドは銀 1 モルに対して 40g 以下である。

特に好ましくは 35g 以下である。

【0082】

上記した各種の方法によって調製される感光性ハロゲン化銀は、例えば含硫黄化合物、金化合物、白金化合物、パラジウム化合物、銀化合物、錫化合物、クロム化合物又はこれらの組み合わせによって化学増感する事が出来る。

この化学増感の方法及び手順については、例えば米国特許第 4,036,650 号、英国特許第 1,518,850 号各明細書、特開昭 51-22430 号、同 51-78319 号、同 51-81124 号各公報に記載されている。

又ハロゲン化銀形成成分により有機銀塩の一部を感光性ハロゲン化銀に変換する際に、米国特許第 3,980,482 号明細書に記載されているように、増感を達成するために低分子量のアミド化合物を共存させてもよい。

【0083】

本発明において、更に好ましい態様は、感光性ハロゲン化銀を形成する全工程の pH を 3~6、好ましくは 4~6 で行うことである。

【0084】

また、別途調製した感光性ハロゲン化銀粒子はヌードル法、フロキュレーション法、限外濾過法、電気透析法等の公知の脱塩法により脱塩することができるが、熱現像感光材料においては脱塩しないで用いる事もできる。

【0085】

本発明において有機銀塩は還元可能な銀源であり、有機酸及びヘテロ有機酸の銀塩、特にこの中でも長鎖の(炭素数 10~30、好ましくは 15~25)脂肪族カルボン酸及び含窒素複素環化

ultrafiltration method is well informed.

As for this as for particle where size like silver halide particle and the gelatin by fact that ultrafiltration membrane is used is large and molecule where molecular weight is large it is a method which removes unnecessary salts of low-molecular-weight making use of synthetic membrane which is not transmitted.

【0081】

hydrophilic colloid which is contained in photosensitive silver halide in this invention is 40 g or less vis-a-vis silver 1 mole.

It is a particularly preferably 35 g or less.

【0082】

As for photosensitive silver halide which is manufactured with various method which you inscribed, for example sulfur containing compound, gold compound, platinum compound, palladium compound, silver compound, tin compound, chromium compound or chemical sensitization it is possible with these combinations to do.

Concerning method and protocol of this chemical sensitization, for example U.S. Patent 4,036,650 number and English Patent No. 1,518,850 number each specification, Japan Unexamined Patent Publication Showa 51-22430 number, it is stated in same 51-78,319, same 51-81124 each disclosure.

In addition when converting portion of organic silver salt to photosensitive silver halide with the silver halide formation component, as stated in U.S. Patent 3,980,482 specification, amide compound of low-molecular-weight it is possible to coexist in order to achieve sensitization.

【0083】

Regarding to this invention, furthermore desirable embodiment is 3 - 6, todo pH of all steps which forms photosensitive silver halide with preferably 4~6.

【0084】

In addition, photosensitive silver halide particle which is manufactured separately can also use desalting it is possible with desalting method of noodle method, flocculation method, ultrafiltration method, electrodialysis method or other public knowledge desalting without doing, but regarding photothermographic material.

【0085】

Regarding to this invention, organic silver salt with reducible silver source, even among silver salt, especially these of organic acid and hetero organic acid (carbon number 10~30, preferably 15~25) aliphatic carboxylic acid of long chain and

化合物の銀塩が好ましい。

配位子が銀イオンに対する総安定度定数として 4.0~10.0 の値をもつような RD17029 及び 29963 に記載された有機又は無機の錯体も好ましい。

これら好適な銀塩の例としては以下のものが挙げられる。

【0086】

有機酸の銀塩、例えば、没食子酸、蔞酸、ベヘン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の銀塩。

銀のカルボキシアルキルチオ尿素塩、例えば、1-(3-カルボキシプロピル)チオ尿素、1-(3-カルボキシプロピル)-3,3-ジメチルチオ尿素等の銀塩、アルデヒドとヒドロキシ置換芳香族カルボン酸とのポリマー反応生成物の銀塩乃至錯体、例えば、アルデヒド類(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド等)とヒドロキシ置換酸類(例えば、サリチル酸、安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸)の反応生成物の銀塩乃至錯体、チオン類の銀塩又は錯体、例えば、3-(2-カルボキシエチル)-4-ヒドロキシメチル-4-チアゾリン-2-チオン、及び 3-カルボキシメチル-4-チアゾリン-2-チオン等の銀塩乃至錯体、イミダゾール、ピラゾール、ウラゾール、1,2,4-チアゾール及び 1H-テトラゾール、3-アミノ-5-ベンジルチオ-1,2,4-トリアゾール及びベンズトリアゾールから選択される窒素酸と銀との錯体または塩、サッカリン、5-クロロサリチルアルドキシム等の銀塩、及びメルカプチド類の銀塩。

これらの中、好ましい銀塩としてはベヘン酸銀、アラキジン酸銀及びステアリン酸銀があげられる。

又、本発明においては有機銀塩が 2 種以上混合されていることが現像性を上げ高濃度、高コントラストの銀画像を形成する上で好ましく、例えば 2 種以上の有機酸混合物に銀イオン溶液を混合して調製することが好ましい。

【0087】

有機銀塩化合物は、水溶性銀化合物と銀と錯形成する化合物を混合することにより得られるが、正混合法、逆混合法、同時混合法、特開平 9-127643 号に記載されている様なコントロールドダブルジェット法等が好ましく用いられる。

silver salt of nitrogen-containing heterocyclic compound is desirable.

Also complex of organic or inorganic which is stated in RD17029 and kind of 29963 which have 4.0 - 10.0 values as entire stability constant ligand for silver ion is desirable.

You can list those below as example of these preferred silver salt.

【0086】

silver salt, for example gallic acid, oxalic acid, behenic (docosanoic) acid, stearic acid, arachidic acid, palmitic acid, lauric acid or other silver salt. of organic acid

carboxyalkyl thiourea salt, for example 1- (3 -carboxy propyl ) thiourea, 1- of silver (3 -carboxy propyl ) - 3 and 3 -dimethyl silver salt to complex, for example aldehydes of the polymer reaction product of thioharnstoff or other silver salt, aldehyde and hydroxy-substituted aromatic carboxylic acid (formaldehyde, acetaldehyde, butyl aldehyde etc) with silver salt or complex, for example 3- of silver salt to complex, thione of reaction product of hydroxy-substituted acid (for example salicylic acid, benzoic acid, 3,5-dihydroxy benzoic acid) (2 -carboxy ethyl ) - 4 -hydroxymethyl-4- thiazoline -2- thione, and 3 -carboxymethyl-4- thiazoline -2- thione or other silver salt to complex, imidazole, pyrazole, urazol, 1,2, 4- thiazole and silver salt. of complex or salt, saccharin, 5-chloro salicyl aldohime or other silver salt, and mercaptide of the nitrogen acid and silver which are selected from 1 H-tetrazole, 3- amino-5-benzyl thio-1,2, 4- triazole and benztriazole

It can increase silver behenate, silver arachidate and silver stearate among these, as desirable silver salt.

Regarding to also, this invention, organic silver salt is mixed 2 kinds or more, it increases the developing behavior and when forming silver image of high concentration, high contrast, it is desirable, mixing silver ion solution to organic acid mixture of for example 2 kinds or more, manufactures is desirable.

【0087】

organic silver salt compound is acquired water solubility silver compound and silver and by mixing compound which complexing is done, but, it can use kind of controlled double jet method etc which is stated in correct mixing method, reverse mixing method, simultaneous mixing method, Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-127643 number desirably.

例えば、有機酸にアルカリ金属塩(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど)を加えて有機酸アルカリ金属塩ソープ(例えば、ベヘン酸ナトリウム、アラキジン酸ナトリウムなど)を作製した後に、コントロールダブルジェット法により、前記ソープと硝酸銀などを混合して有機銀塩の結晶を作製する。

その際にハロゲン化銀粒子を混在させてもよい。

【0088】

本発明に係る有機銀塩は種々の場合において使用できるが、平板状の粒子が好ましい。

特に、アスペクト比 3 以上の平板状有機銀塩粒子であり、且つ、最大面積を有する 2 枚のほぼ平行に相対する面(主平面)の形状異方性が小さくして感光層中での充填を行うため、主平面方向から計測される平板状有機銀塩粒子の針状比率の平均値が 1.1 以上、10.0 未満である粒子が好ましい。

なお、更に好ましい針状比率は 1.1 以上 5.0 未満である。

【0089】

また、本発明において、アスペクト比 3 以上の平板状有機銀塩粒子であるとは、前記平板状有機銀塩粒子が全有機銀塩粒子の個数の 50% 以上を占めることを表す。

更に、本発明に係る有機銀塩は、アスペクト比 3 以上の平板状有機銀塩粒子が全有機銀塩粒子の個数の 60% 以上を占めることが好ましく、更に好ましくは 70% 以上(個数)であり、特に好ましくは 80% 以上(個数)である。

【0090】

本発明において、アスペクト比 3 以上の平板状粒子とは平均粒径と平均厚さの比、下記式で表されるいわゆるアスペクト比(AR と略す)が 3 以上の粒子である。

【0091】

AR=平均粒径( $\mu$ m)/平均厚さ( $\mu$ m)

本発明に係る平板状有機銀塩粒子のアスペクト比は、好ましくは、3~20 であり、さらに好ましくは

After producing organic acid alkali metal salt soap (for example behenic (docosanoic) acid sodium, arachidic acid sodium etc) including alkali metal salt (for example sodium hydroxide, potassium hydroxide etc), mixing the aforementioned soap and silver nitrate etc to for example organic acid with controlled double jet method, it produces crystal of organic silver salt.

silver halide particle it is possible to exist together at that occasion.

【0088】

In case of various putting, you can use organic silver salt which relates to this invention, but particle of flat plate is desirable.

Especially, with flat plate organic silver salt particle of aspect ratio 3 or greater, at same time, 2 it possesses maximum area shape anisotropy of surface (primary plane) which almost faces parallel making small, in order to be filled in photosensitive layer, particle where mean of aspect ratio ratio of flat plate organic silver salt particle which is measured from primary plane direction is under 1.1 or more, 10.0 is desirable.

Furthermore, furthermore desirable aspect ratio ratio is under 1.1 or more 5.0.

【0089】

In addition, regarding to this invention, is flat plate organic silver salt particle of aspect ratio 3 or greater with, aforementioned flat plate organic silver salt particle occupies 50% or more of number of all organic silver salt particle, you display.

Furthermore, as for organic silver salt which relates to this invention, flat plate organic silver salt particle of aspect ratio 3 or greater occupies 60% or more of number of all organic silver salt particle, it is desirable, furthermore with preferably 70% or more (number), it is a particularly preferably 80% or more (number).

【0090】

Regarding to this invention, platelet particle of aspect ratio 3 or greater so-called aspect ratio (AR you abbreviate.) which is displayed with ratio and below-mentioned formula of average particle diameter and the average thickness is particle of 3 or greater.

【0091】

AR=average particle diameter ( $\mu$ m)/average thickness ( $\mu$ m)

aspect ratio of flat plate organic silver salt particle which relates to this invention, with preferably, 3~20, furthermore is

3~10 である。

その理由としては、アスペクト比が低すぎると、有機銀塩粒子が最密されやすくなり、また、アスペクト比があまりに高い場合には、有機銀塩粒子同士が重なりやすく、また、くっついた状態で分散されやすくなるので光散乱等が起きやすくなり、その結果として感光材料の透明感の低下をもたらすので、上記記載の範囲が好ましい範囲と考えている。

【0092】

上記記載の平均粒径を求めるには、分散後の有機銀塩を希釈してカーボン支持膜付きグリッド上に分散し、透過型電子顕微鏡(日本電子製、2000FX 型)、直接倍率 5000 倍にて撮影を行った。

スキャナにてネガをデジタル画像として取り込み、適当な画像処理ソフトを用いて粒径(円相当径)を 300 個以上測定し、平均粒径を算出する。

【0093】

上記記載の平均厚さを求めるには、下記に示すような TEM(透過型電子顕微鏡)を用いた方法により算出する。

【0094】

まず、支持体上に塗布された感光性層を接着剤により適当なホルダーに貼り付け、支持体面と垂直な方向にダイヤモンドナイフを用いて厚さ  $0.1\sim0.2\mu\text{m}$  の超薄切片を作製する。

作製された超薄切片を、銅メッシュに支持させ、グロー放電により親水化されたカーボン膜上に移し液体窒素により  $-130\text{ deg C}$  以下に冷却しながら透過型電子顕微鏡(以下 TEM と称す)を用いて、倍率 5,000 倍乃至 40,000 倍にて明視野像を観察し、画像はフィルム、イメージングプレート、CCD カメラなどに素早く記録する。

この際、観察される視野としては切片に破れや弛みがない部分を適宜選択することが好ましい。

【0095】

カーボン膜としては極薄いコロジオン、ホルムバルなど有機膜に支持されたものを使用することが好ましく、更に好ましくは、岩塩基板上に形成し基板を溶解除去して得るか、または、上記有機膜を有機溶媒、イオンエッチングにより除

preferably 3~10.

As reason, when aspect ratio is too low, organic silver salt particle to be easy to be done minuteness either, in addition, when aspect ratio excessively is high, because organic silver salt particle stacking to be easy, in addition, becomes easy to be dispersed with state which adheres, light scattering etc to be easy to occur or, because decrease of transparent sense of photosensitive material is brought as result, You think range where range which is stated on description above is desirable.

【0092】

To seek average particle diameter which is stated on description above, diluting the organic silver salt after dispersing, it dispersed on carbon support membrane equipped grid, the transmission electron microscope (JEOL make and 2000 FX type ), photographed directly at magnification 5000 time.

It takes in negative with scanner as digital image, 300 or greater it measures particle diameter (circle-approximated diameter ) making use of suitable image processing soft, calculates average particle diameter.

【0093】

To seek average thickness which is stated on description above, it calculates with method which uses TEM kind of (transmission electron microscope ) which is shown on description below.

【0094】

First, photosensitive layer which coating fabric is done is stuck to suitable holder on support with adhesive , ultrathin slice of thickness  $0.1\sim0.2\mu\text{m}$  is produced in support surface and vertical direction making use of diamond knife.

Supporting ultrathin slice which is produced, in copper mesh, while moving on carbon film which hydrophilicization is done, due to glow discharge and - cooling  $130\text{ deg C}$  or less with liquid nitrogen you observe transparent view image at magnification 5,000 time to 40,000 time making use of transmission electron microscope (It names below TEM. ), record image to film, imaging plate, CCD camera etc quickly.

In this case, portion which does not have tear and slack in cutting as field of view which is observed is selected appropriately is desirable.

【0095】

As carbon film extremely uses those which such as thin collodion, form bar in the organic film are supported to be desirable, it is a film of the carbon alone where furthermore it forms on preferably, halite substrate and dissolution and removal does the substrate and can, or, removes

去して得られたカーボン単独の膜である。

TEMの加速電圧としては80ないし400kVが好ましく、特に好ましくは80ないし200kVである。

【0096】

その他、電子顕微鏡観察技法、および試料作製技法の詳細については「日本電子顕微鏡学会関東支部編/医学・生物学電子顕微鏡観察法」(丸善)、「日本電子顕微鏡学会関東支部編/電子顕微鏡生物試料作製法」(丸善)をそれぞれ参考にすることができる。

【0097】

適当な媒体に記録されたTEM画像は、画像1枚を少なくとも1024画素×1024画素、好ましくは2048画素×2048画素以上に分解しコンピュータによる画像処理をおこなうことが好ましい。

画像処理をおこなうためには、フィルムに記録されたアナログ画像はスキャナなどでデジタル画像に変換し、シェーディング補正、コントラスト・エッジ強調などを必要に応じ施すことが好ましい。

その後、ヒストグラムを作製し2値化処理によって有機銀に相当する箇所を抽出する。

【0098】

上記抽出した有機銀塩粒子の厚さを300個以上適当なソフトでマニュアル測定し、平均値を求める。

【0099】

又、平板状有機銀塩粒子の針状比率の平均値は下記に方法により求められる。

まず、平板状有機銀塩粒子を含む感光層を感光層バインダーを溶解可能な有機溶媒にて膨潤させて支持体上から剥離し、上記溶媒を用いた超音波洗浄、遠心分離、上澄み除去を5回繰り返す。

尚、上記工程はセーフライト下に実施する。

【0100】

続いて、有機銀固形分濃度が0.01%になるようにMEK(メチルエチルケトン)にて希釈し、超音波分散した後グロー放電により親水化されたポリエチレンテレフタレートフィルム上に滴下し乾

above-mentioned organic film with organic solvent, ion etching and acquires.

80 to 400 kV are desirable as acceleration voltage of TEM, it is a particularly preferably 80 to 200 kV.

【0096】

In addition, electron microscope observation technique, and sample preparation technique concerning details "JEOL microscope association Kanto branch compilation / medical \*biology electron microscope observation" (Maruzen), "JEOL microscope association Kanto branch compilation / electron microscope organism sample preparation method" (Maruzen) can be referred respectively.

【0097】

TEM image which is recorded to suitable media disassembles image one layer at least in 1024 pixel X 1024 pixel, preferably 2048 pixel X 2048 pixels or more and does image processing with computer it is desirable.

In order to do image processing, it converts analog image which is recorded to film to digital image with such as scanner, it administers shading correction, contrast \* edge enhancement etc according to need it is desirable.

After that, histogram is produced and site which is suitable to organic silver with binarization is extracted.

【0098】

Description above thickness of organic silver salt particle which is extracted manual is measured with 300 or greater suitable soft, mean is sought.

【0099】

mean of aspect ratio ratio of also, flat plate organic silver salt particle is sought from method furthermore on description below.

First, photosensitive layer which includes flat plate organic silver salt particle swelling doing optical photosensitive layer binder with soluble organic solvent, it peels off from on support, 5 times it repeats ultrasonic cleaning, centrifugal separation, supernatant removal which uses above-mentioned solvent.

Furthermore it executes above-mentioned step under safelight.

【0100】

Consequently, in order for organic silver solid component concentration to become 0.01%, it dilutes with MEK (methyl ethyl ketone), it drips on polyethylene terephthalate film which hydrophilicization is done ultrasonic dispersing

燥させる。

【0101】

粒子が搭載されたフィルムは真空蒸着装置にてフィルム面に対して 30° の角度から厚さとして 3nm の Pt-C を電子ビームにより斜め蒸着した後観察に使用することが好ましい。

【0102】

その他、電子顕微鏡観察技法、および試料作製技法の詳細については「日本電子顕微鏡学会関東支部編/医学・生物学電子顕微鏡観察法」(丸善)、「日本電子顕微鏡学会関東支部編/電子顕微鏡生物試料作製法」(丸善)をそれぞれ参考にすることができる。

【0103】

作製された試料は電界放射型走査電子顕微鏡(以下 FE-SEM と称す)を用いて加速電圧 2kV ないし 4kV にて倍率として 5000~20000 倍にて二次電子像を観察し、適当な記録媒体への画像保存をおこなう。

【0104】

上記処理のためには電子顕微鏡本体からの画像信号を AD 変換し直接メモリ上にデジタル情報として記録可能な装置を用いるのが便利であるが、ポラロイド(登録商標)フィルムなどに記録されたアナログ画像もスキャナなどでデジタル画像に変換し、シェーディング補正、コントラスト・エッジ強調などを必要に応じ施すことにより使用することができる。

【0105】

適当な媒体に記録された画像は、画像 1 枚を少なくとも 1024 画素 × 1024 画素、好ましくは 2048 画素 × 2048 画素以上に分解し、コンピュータによる画像処理をおこなうことが好ましい。

【0106】

上記記載の画像処理の手順としては、まず、ヒストグラムを作製し 2 値化処理によって、アスペクト比 3 以上の有機銀塩粒子に相当する箇所を抽出する。

やむを得ず凝集した粒子は適当なアルゴリズムまたはマニュアル操作にて切断し輪郭抽出をおこなう。

その後、各粒子の最大長(MX LNG)および粒子の最小幅(WIDTH)を少なくとも 1000 個の粒子に関して各々測定し、各粒子ごとに下記式にて

after doing, with glow discharge and dries.

[0101]

As thickness from angle of 30 deg vis-a-vis film surface Pt-C of 3 nm inclination vapor deposition after doing, uses film where particle is installed for observation with vacuum vapor deposition device with electron beam is desirable.

[0102]

In addition, electron microscope observation technique, and sample preparation technique concerning details "JEOL microscope association Kanto branch compilation / medical \*biology electron microscope observation " (Maruzen ), "JEOL microscope association Kanto branch compilation /electron microscope organism sample preparation method"(Maruzen ) can be referred respectively.

[0103]

acceleration voltage 2 kV or with 4 kV observes secondary electron image at 5000 - 20000 times as magnification specimen which is produced making use of electric field emission type scanning electron microscope (It names below FE-SEM. ) does image storage to suitable recording medium.

[0104]

For above-mentioned treatment image signal from electron microscope itself the AD is converted and directly it is convenient on memory to use recordable device, as digital information, but it converts also analog image which is recorded to Polaroid Corporation (DB 00-134-4373 ) (registered trademark ) film etc to digital image with such as scanner , you can use by administering shading correction, contrast \* edge enhancement etc according to need.

[0105]

image which is recorded to suitable media disassembles image one layer atleast in 1024 pixel X 1024 pixel, preferably 2048 pixel X 2048 pixels or more, does image processing with computer it is desirable.

[0106]

First, histogram is produced as protocol of image processing which is stated on description above, and with binarization , site which is suitable to organic silver salt particle of aspect ratio 3 or greater is extracted.

It cuts off particle which coheres inevitably with suitable algorithm and or manual operation does contour extraction.

After that, maximum length of each particle (MX LNG ) and minimum width (WIDTH ) of particle at least in regard to 1000 particle each is measured, aspect ratio ratio is sought

針状比率を求める。

粒子の最大長とは粒子内の 2 点を直線で結んだ時の最大値をいう。

粒子の最小幅とは粒子に外接する 2 本の平行線を引いた時、平行線の距離が最小値になる時の値をいう。

【0107】

針状比率		MX		NG		÷		W		D		H	)
aspect ratio ratio		MX		NG		/		W		D		H	)

算出する。

上記手順で計測をおこなう際にはあらかじめ、標準試料を用いて、1 画素あたりの長さ補正(スケール補正)および計測系の 2 次元ひずみの補正を十分におこなうことが好ましい。

標準試料としては米国ダウケミカル社より市販されるユニフォーム・ラテックス・パーティクルス(DULP)が適当であり、0.1 ないし 0.3  $\mu\text{m}$  の粒径に対して 10%未満の変動係数を有するポリスチレン粒子が好ましく、具体的には粒径 0.212  $\mu\text{m}$ 、標準偏差 0.0029  $\mu\text{m}$  というロットが入手可能である。

【0108】

画像処理技術の詳細は「田中弘編 画像処理応用技術(工業調査会)」を参考にすることができ、画像処理プログラムまたは装置としては上記操作が可能なのであれば特に限定はされないが、一例としてニレコ社製 Luzex-III が挙げられる。

【0109】

前記記載の形状を有する有機銀塩粒子を得る方法としては、特に限定されないが、有機酸アルカリ金属塩ソーブ形成時の混合状態および/または前記ソーブに硝酸銀を添加する際の混合状態などを良好に保つ事や、ソーブと反応する硝酸銀の割合を最適にすることなどが有効である。

【0110】

本発明に係る平板状有機銀塩粒子は必要に応じてバインダーや界面活性剤などと共に予備分散した後、メディア分散機または高圧ホモジナイザなどで分散粉碎することが好ましい。

上記予備分散にはアンカー型、プロペラ型等の一般的攪拌機や高速回転遠心放射型攪拌機

each every particle with below-mentioned formula.

When maximum length of particle tying 2 points inside particle with the straight lines, it is maximum value.

When minimum width of particle pulling parallel line of 2 it is circumscribed to particle, when distance of parallel line becomes minimum value, it is value.

[0107]

It calculates.

Case where it measures with above-mentioned protocol beforehand, length correction per 1 pixel (scale correction) and correction of 2 dimensional artifact of metering system is done in fully, making use of standard sample, it is desirable.

uniform \* latex \* particle ス (DULP) which is marketed being suitable from United States Dow Chemical Co. as the standard sample, lot, where polystyrene particle which possesses variance under 10% vis-a-vis particle diameter of 0.1 or 0.3  $\mu\text{m}$  is desirable, particle diameter 0.212  $\mu\text{m}$ , standard deviation 0.0029  $\mu\text{m}$  concretely is obtainable.

[0108]

Details of image processing technology refer "Tanaka Hiroshi compilation image processing applied technology (Kogyo Chosakai)", it is possible and above-mentioned operation is possible if as image processing program or device, especially limitation is not done. You can list Nireco Corporation (DB 69-059-9642) supplied Luzex-III as one example.

[0109]

Especially it is not limited as method which obtains organic silver salt particle which possesses shape which is stated in aforementioned description. When adding silver nitrate to mixed state and/or aforementioned soap at time of organic acid alkali metal salt soap formation, to maintain mixed state etc satisfactorily, and the fact that etc ratio of silver nitrate which reacts with soap is designated as optimum it is effective.

[0110]

As for flat plate organic silver salt particle which relates to this invention binder and boundary surfactant etc and also preparatory after dispersing, media dispersing machine or 碎 amount spread powder with such as high pressure homogenizer according to need it is desirable.

anchor shape, propeller type or other general mixer and high speed rotation centrifugation discharge type mixer (D. sol



(ディゾルバ)、高速回転剪断型攪拌機(ホモミキサ)を使用することができる。

【0111】

また、上記メディア分散機としては、ボールミル、遊星ボールミル、振動ボールミルなどの回転ミルや、媒体攪拌ミルであるビーズミル、アトライター、その他バスケットミルなどを用いることが可能であり、高圧ホモジナイザとしては壁、プラグなどに衝突するタイプ、液を複数に分けてから高速で液同士を衝突させるタイプ、細いオリフィスを通させるタイプなど様々なタイプを用いることができる。

【0112】

メディア分散時に使用されるセラミックスビーズに用いられるセラミックスとしては、例えば、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}$ 、 $\text{BeO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 、 $\text{MgO-CaO}$ 、 $\text{MgO-C}$ 、 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ (スピネル)、 $\text{SiC}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ (チタン酸ストロンチウム)、 $\text{BeAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (立方晶ジルコニア)、 $3\text{BeO-Al}_2\text{O}_3\text{-6SiO}_2$ (合成エメラルド)、 $\text{C}$ (合成ダイヤモンド)、 $\text{Si}_2\text{O-nH}_2\text{O}$ 、チッカ珪素、イットリウム安定化ジルコニア、ジルコニア強化アルミナ等が好ましい。

分散時におけるビーズや分散機との摩擦による不純物生成が少ない等の理由から、イットリウム安定化ジルコニア、ジルコニア強化アルミナ(これらジルコニアを含有するセラミックスを以下においてジルコニアと略す)が特に好ましく用いられる。

【0113】

本発明に係る平板状有機銀塩粒子を分散する際に用いられる装置類において、有機銀塩粒子が接触する部材の材質としてジルコニア、アルミナ、窒化珪素、窒化ホウ素などのセラミックス類またはダイヤモンドを用いることが好ましく、中でも、ジルコニアを用いることが好ましい。

【0114】

上記分散をおこなう際、バインダー濃度は有機銀質量の 0.1~10%添加することが好ましく、予備分散から本分散を通して液温が 45 deg C を上回らないことが好ましい。

また、本分散の好ましい運転条件としては、例えば高圧ホモジナイザを分散手段として用いる場合には、29.42MPa~98.06MPa、運転回数は 2 回以上が好ましい運転条件として挙げられる。

(バ), high speed rotation shearing type stirrer (homo mixer) can be used to above-mentioned preparatory dispersion.

[0111]

In addition, ball mill, planetary ball mill, vibrating ball mill or other rotation mill and bead mill, attritor, which is a media mill in addition basket mill etc are used as above-mentioned media dispersing machine, being possible, after dividing type, liquid which collides to wall and plug etc as high pressure homogenizer into multiple liquid type, which collides you can use various type such as type which passes thin orifice with high speed.

[0112]

for example  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ,  $\text{MgO-CaO}$ ,  $\text{MgO-C}$ ,  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  (spinel),  $\text{SiC}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  (strontium titanate),  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  (cubic crystal zirconia),  $3\text{BeO-Al}_2\text{O}_3\text{-6SiO}_2$  (Synthetic emerald),  $\text{C}$  (synthetic diamond),  $\text{Si}_2\text{O-nH}_2\text{O}$ , jp8 つか silicon and yttrium stabilized zirconia, zirconia strengthening alumina etc are desirable as ceramic which is used for ceramic beads which is used at time of media dispersion.

From or other reason where impurity production is little in friction with the beads and dispersing machine at time of dispersion, especially it can use yttrium stabilized zirconia, zirconia strengthening alumina (zirconia you abbreviate ceramic which contains these zirconia in below.) desirably.

[0113]

When dispersing flat plate organic silver salt particle which relates to this invention, zirconia, alumina, silicon nitride, boron nitride or other ceramic or the diamond is used as material of member to which organic silver salt particle contacts in device which are used, it is desirable, zirconia is used even among them, it is desirable.

[0114]

Occasion where above-mentioned dispersion is done, 0.1 - 10% of organic silver mass adds binder concentration to be desirable, liquid temperature does not exceed 45 deg C, through this dispersion from preparatory dispersion it is desirable.

In addition, it uses as operating condition where this dispersion is desirable, when for example high pressure homogenizer, as dispersing means 29.42 MPa~98.06 MPa, driving number of times are listed as operating condition

回以上が好ましい運転条件として挙げられる。

又、メディア分散機を分散手段として用いる場合には、周速が6m/秒から13m/秒が好ましい条件として挙げられる。

【0115】

また、ビーズや部材の一部にジルコニアを使用し、分散時に分散乳剤中に混入させることが出来る。

これが写真性能上好ましく有効である。

ジルコニアの破片を分散乳剤中に後添加したり、予備分散時にあらかじめ添加しておいてもよい。

具体的な方法としては特に限定されないが、一例としてジルコニアビーズを充填したビーズミルに MEK を循環させれば、高濃度のジルコニア溶液を得る事ができる。

これを好ましい時期に好ましい濃度で添加してやればよい。

【0116】

感光性ハロゲン化銀と有機銀塩を含有する感光性乳剤中においては、銀 1g あたり、0.01mg~0.5mg のジルコニウムを含有する事が好ましく、更に好ましいジルコニウム含有量は、0.01mg~0.3mg である。

また、好ましい含有形態としては、粒径 0.02  $\mu\text{m}$  以下の微粒子であることが好ましい。

【0117】

又、本発明に係る銀塩光熱写真ドライイメージング材料においては、当該材料の支持体面と垂直な断面を電子顕微鏡観察した時、0.025  $\mu\text{m}^2$  未満の投影面積を示す有機銀塩粒子の割合が有機銀塩粒子の全投影面積の 70%以上を示し、且つ、0.2  $\mu\text{m}^2$  以上の投影面積を示す粒子の割合が有機銀塩粒子の全投影面積の 10%以下である特徴を有する有機銀塩、感光性ハロゲン化銀を含有する感光性乳剤を塗布してなるものである。

このような場合、感光性乳剤中において有機銀塩粒子の凝集が少なく、且つ、均一に分布した状態を得ることが出来る。

【0118】

このような特徴を有する感光性乳剤を作製する

whose or more of twice is desirable.

When also, media dispersing machine it uses, as dispersing means it is listed perimeter speed as the condition whose 13 m/sec are desirable from 6 m/sec.

[0115]

In addition, you use zirconia for portion of beads and member, it mixes in dispersed emulsion are possible when dispersing.

This on photographic performance to be desirable is effective.

postaddition it does fragment of zirconia in dispersed emulsion, is possible to add at time of preparatory dispersion beforehand.

As exemplary method especially it is not limited. To bead mill which is filled if it circulates, can MEK obtain zirconia solution of high concentration as one example. zirconia beads

This in desirable time adding with desirable concentration.

[0116]

It is desirable to contain zirconium of silver per gram, 0.01 mg~0.5 mg in in photosensitive emulsion which contains photosensitive silver halide and organic silver salt, furthermore desirable zirconium content is 0.01 mg~0.3 mg.

In addition, it is a fine particle of particle diameter 0.02  $\mu\text{m}$  or less as desirable content morphological form, it is desirable.

[0117]

When electron microscope observation doing support surface and perpendicular cross section of this said material regarding silver salt optical thermal photograph dry imaging material which relates to also, this invention, ratio of organic silver salt particle which shows projected surface area under 0.025  $\mu\text{m}^2$  to show 70% or more of total projected surface area of organic silver salt particle, at same time, 0.2 Coating fabric doing photosensitive emulsion which contains organic silver salt, photosensitive silver halide which possesses feature where ratio of particle which shows projected surface area above the  $\mu\text{m}^2$  is 10% or less of total projected surface area of organic silver salt particle, it is something which becomes.

In this kind of case, cohesion of organic silver salt particle is little in in photosensitive emulsion, at same time, can acquire state which distribution is done in the uniform.

[0118]

Especially it is not limited as condition which produces

条件としては、特に限定されないが、有機酸アルカリ金属塩ソープ形成時の混合状態および/または前記ソープに硝酸銀を添加する際の混合状態などを良好に保つことや、ソープと反応する硝酸銀の割合を最適にすること、分散粉碎にはメディア分散機または高圧ホモジナイザなどで分散すること、その際バインダー濃度は有機銀質量の 0.1~10%添加すること、乾燥から本分散終了までの温度が 45 deg C を上回らないことなどに加えて、調液時にはディソルバを使用し周速 2.0m/秒以上で撹拌することなどが好ましい条件として挙げられる。

## 【0119】

上記記載のような特定の投影面積値を有する有機銀粒子の投影面積や全投影面積に占める割合などは、上記記載のアスペクト比 3 以上の平板状粒子の平均厚さを求める個所で記載したと同様に、TEM(透過型電子顕微鏡)を用いた方法により、有機銀に相当する個所を抽出する。

## 【0120】

この際に凝集した有機銀はひとつの粒子と見なし処理し各粒子の面積(AREA)を求める。

同様にして少なくとも 1,000 個、好ましくは 2,000 個の粒子について面積を求め、それぞれについて、A:0.025  $\mu\text{m}^2$  未満、B:0.025  $\mu\text{m}^2$  以上 0.2  $\mu\text{m}^2$  未満、C:0.2  $\mu\text{m}^2$  以上の 3 つの群に分類する。

本発明の感光材料は、A 群に属する粒子の面積の合計が測定された全粒子の面積の 70%以上であり、かつ C 群に属する粒子の面積の合計が測定された全粒子の面積の 10%以下を満たすものである。

## 【0121】

上記手順で計測をおこなう際にはあらかじめ、標準試料を用いて、1 画素あたりの長さ補正(スケール補正)および計測系の 2 次元ひずみの補正を十分におこなうことが好ましい。

標準試料としては米国ダウケミカル社より市販されるユニフォーム・ラテックス・パーティクルス(DULP)が適当であり、0.1 ないし 0.3  $\mu\text{m}$  の粒径に対して 10%未満の変動係数を有するポリスチレン粒子が好ましく、具体的には粒径 0.212  $\mu\text{m}$ 、標準偏差 0.0029  $\mu\text{m}$  というロットが入手可能である。

photosensitive emulsion which possesses this kind of feature. When adding silver nitrate to mixed state and/or aforementioned soap at time of organic acid alkali metal salt soap formation, mixed state etc ratio of silver nitrate which reacts with preservation and soap satisfactorily is designated as optimum, in amount spread powder 碎 it disperses with media dispersing machine or high pressure homogenizer etc, at that occasion 0.1 - 10% of organic silver mass it adds binder concentration, You use D. sol バ at time of solution preparation in addition to fact that etc temperature to this dispersion end does not exceed 45 deg C from drying, you are listed such as it is desirable to agitate with perimeter speed 2.0 m/second or more, as condition whose.

## 【0119】

projected surface area of organic silver particle which possesses specific projected surface area kind of value which is stated on description above and ratio etc which is closed in total projected surface area that it stated with site which seeks the average thickness of platelet particle of aspect ratio 3 or greater which is stated on description above in same way, extract site which is suitable to organic silver with method which uses TEM (transmission electron microscope ).

## 【0120】

organic silver which coheres in this case treats and considering one particle, seeks surface area (AREA ) of each particle.

It seeks surface area to similar, at least 1,000, preferably 2,000 concerning particle classification it does in 3 groups under 0.2;  $\mu\text{m}^2$  under the A:0.025 ;  $\mu\text{m}^2$  and above B:0.025 ;  $\mu\text{m}^2$  and above C:0.2 ;  $\mu\text{m}^2$  concerning respectively.

photosensitive material of this invention with 70% or more of surface area of all particles where total of surface area of particle which belongs to Group A was measured, is something which fills up 10% or less of surface area of the all particles where total of surface area of particle which at same time belongs to Group C was measured.

## 【0121】

Case where it measures with above-mentioned protocol beforehand, length correction per 1 pixel (scale correction ) and correction of 2 dimensional artifact of metering system is done in fully, making use of standard sample, it is desirable .

uniform \* latex \* particle ス (DULP ) which is marketed being suitable from United States Dow Chemical Co. as the standard sample, lot, where polystyrene particle which possesses variance under 10% vis-a-vis particle diameter of 0.1 or 0.3;  $\mu\text{m}$  is desirable, particle diameter 0.212 ;  $\mu\text{m}$ , standard deviation 0.0029 ;  $\mu\text{m}$  concretely is obtainable.

である。

【0122】

画像処理技術の詳細は前記と同様「田中弘編 画像処理応用技術(工業調査会)」を参考にすることができ、画像処理プログラムまたは装置としては上記操作が可能なのであれば特に限定はされないが、やはり一例として前記と同様ニレコ社製 Luzex-III が挙げられる。

【0123】

本発明に係る有機銀塩粒子は、単分散粒子であることが好ましく、好ましい単分散度としては1~30%であり、この範囲の単分散粒子にすることにより、濃度の高い画像が得られる。

ここでいう単分散度とは、下記式で定義される。

【0124】

単分散度=(粒径の標準偏差)/(粒径の平均値)  
× 100

上記記載の有機銀塩の平均粒径は 0.01~0.2  $\mu$ m が好ましく、更に好ましくは、0.02~0.15  $\mu$ m であり、平均粒径(円相当径)とは、電子顕微鏡で観察される個々の粒子像と等しい面積を有する円の直径を表す。

【0125】

本発明の光熱写真ドライイメージング材料に好適なバインダーは透明又は半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ(ビニルアルコール)、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ(ビニルピロリドン)、カゼイン、デンプン、ポリ(アクリル酸)、ポリ(メチルメタクリル酸)、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(メタクリル酸)、コポリ(スチレン-無水マレイン酸)、コポリ(スチレン-アクリロニトリル)、コポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(ビニルアセタール)類(例えば、ポリ(ビニルホルマール)及びポリ(ビニルブチラール))、ポリ(エステル)類、ポリ(ウレタン)類、フェノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)、ポリ(エポキシド)類、ポリ(カーボネート)類、ポリ(ビニルアセテート)、セルロースエステル類、ポリ(アミド)類がある。

親水性でも非親水性でもよい。

【0122】

Details of image processing technology refer similar "Tanaka Hiroshi compilation image processing applied technology (Kogyo Chosakai )" to description above, it is possible and above-mentioned operation is possible if as image processing program or device, especially limitation is not done. After all, you can list similar Nireco Corporation (DB 69-059-9642 ) supplied Luzex-III to description above as one example.

【0123】

organic silver salt particle which relates to this invention is monodisperse particle, as the desirable, with 1 - 30%, image where concentration is high by making monodisperse particle of this range, is acquired desirable degree of monodisperse.

Degree of monodisperse referred to here, it is defined with below-mentioned formula.

【0124】

Degree of monodisperse = (standard deviation of particle diameter) / (mean of particle diameter) X 100

average particle diameter of organic silver salt which is stated on description above 0.01 - 0.2  $\mu$ m is desirable, furthermore with preferably, 0.02 - 0.15  $\mu$ m, the average particle diameter (circle-approximated diameter) with, displays diameter of circle which possesses the surface area which is equal to individual particle image which is observed with electron microscope.

【0125】

In optical thermal photograph dry imaging material of this invention as for preferred binder with the transparent or semitransparent, generally with colorless, natural polymer synthesis resin and polymer and copolymer, in addition media, for example: gelatin, gum arabic, poly which forms film (vinyl alcohol), hydroxyethyl cellulose, cellulose acetate, cellulose acetate butanoate, poly (vinyl pyrrolidone), casein, starch, poly (acrylic acid), poly (methyl methacrylic acid), poly (vinyl chloride), poly (methacrylic acid), copoly (styrene-maleic anhydride), copoly (styrene-acrylonitrile), copoly (styrene-butadiene), poly (vinyl acetal) (for example poly (vinyl formal) and poly (vinyl butyral)), poly (ester), poly (urethane), the phenoxy resin, poly (vinylidene chloride), poly (epoxide), poly (carbonate), poly (vinyl acetate), there are cellulose esters, poly (amide).

With hydrophilicity and it is good with non-hydrophilic.

【0126】

本発明に係る光熱写真ドライイメージング材料の感光層に好ましいバインダーはポリビニルアセタール類であり、特に好ましいバインダーはポリビニルブチラールである。

又、上塗り層や下塗り層、特に保護層やバックコート層等の非感光層に対しては、より軟化温度の高いポリマーであるセルロースエステル類、特にトリアセチルセルロース、セルロースアセトブチレート等のポリマーが好ましい。

なお、必要に応じて、上記のバインダーは 2 種以上を組み合わせ用いる。

本発明に用いることのできる好ましいバインダーを以下に示す。

【0127】

【表 1】

	アセトアセタール mol%	ブチラール mol%	アセタール mol%	アセチル mol%	水酸基 mol%	T <sub>g</sub> °C
P-1	6	4	73.7	1.7	24.6	85
P-2	3	7	75.0	1.6	23.4	75
P-3	7	3	71.1	1.6	27.3	88
P-4	3	7	74.4	1.6	24.0	75
P-5	3	7	75.4	1.6	23.0	74

【0128】

このようなバインダーは、バインダーとして機能するのに効果的な範囲で用いられる。

効果的な範囲は当業者が容易に決定しうる。

例えば、感光層において少なくとも有機銀塩を保持する場合の指標としては、バインダーと有機銀塩との割合は 15:1~1:2、特に 8:1~1:1 の範囲が好ましい。

即ち、感光層のバインダー量が 1.5~6g/m<sup>2</sup> であることが好ましい。

更に好ましくは 1.7~5g/m<sup>2</sup> である。

1.5g/m<sup>2</sup> 未満では未露光部の濃度が大幅に上昇し、使用に耐えない場合がある。

【0129】

本発明においては、感光層側にマツト剤を含有することが好ましく、熱現像後の画像の傷つき防止のためには、感光材料の表面にマツト剤を配することが好ましい。

【0126】

As for desirable binder with polyvinyl acetal, especially as for the desirable binder it is a poly (vinyl butyral) in photosensitive layer of optical thermal photograph dry imaging material which relates to this invention.

Vis-a-vis also, overcoated layer and undercoating, especially protective layer and back coat layer or other nonphotosensitive layer, the cellulose esters, especially triacetylcellulose, cellulose acetate butanoate or other polymer which is a polymer where softening temperature is higher is desirable.

Furthermore, it can use according to need, above-mentioned binder combining 2 kinds or more.

Desirable binder where using for this invention it is possible is shown below.

【0127】

[Table 1]

【0128】

This kind of binder in order to function as binder is used in effective range.

person skilled in the art can decide effective range easily.

Ratio of binder and organic silver salt 15: 1 - 1: 2, especially 8: 1 - 1: range of 1 is desirable as index when at least organic silver salt is kept in for example photosensitive layer.

Namely, binder amount of photosensitive layer is 1.5 - 6 g/m<sup>2</sup>, it is desirable.

Furthermore it is a preferably 1.7~5g/m<sup>2</sup>.

1.5 There are times when under g/m<sup>2</sup> concentration of unexposed part rises, greatly does not withstand use.

【0129】

Regarding to this invention, it contains matte agent on photosensitive layer side to be desirable, for scratching prevention of image after thermal developing, the matte agent is allotted to surface of photosensitive material, it is desirable.

又そのマット剤は、感光層側の全バインダーに対し、質量比で 0.5~10%含有することが好ましい。

本発明において用いられるマット剤の材質は、有機物及び無機物のいずれでも良い。

例えば、無機物としては、スイステ許第 330,158 号等に記載のシリカ、仏国特許第 1,296,995 号等に記載のガラス粉、英国特許第 1,173,181 号等に記載のアルカリ土類金属又はカドミウム、亜鉛等の炭酸塩等をマット剤として用いることができる。

有機物としては、米国特許第 2,322,037 号等に記載の澱粉、ベルギー特許第 625,451 号や英国特許第 981,198 号等に記載された澱粉誘導体、特公昭 44-3643 号等に記載のポリビニルアルコール、スイステ許第 330,158 号等に記載のポリスチレン或いはポリメタアクリレート、米国特許第 3,079,257 号等に記載のポリアクリロニトリル、米国特許第 3,022,169 号等に記載されたポリカーボネート等の有機マット剤を用いることができる。

マット剤の形状は、定形、不定形いずれでも良いが、好ましくは定形で、特に球形が好ましく用いられる。

マット剤の大きさは、マット剤の体積を球形に換算したときの直径で表され、本発明におけるマット剤の粒径とは、この球形換算した直径のことを示すものとする。

本発明に用いられるマット剤は、平均粒径が 0.5~10  $\mu\text{m}$  であることが好ましく、更に好ましくは 1.0~8.0  $\mu\text{m}$  である。

又、粒子サイズ分布の変動係数としては、50% 以下であることが好ましく、更に好ましくは 40% 以下であり、特に好ましくは 30% 以下となるマット剤である。

ここでいう粒子サイズ分布の変動係数とは、

変動係数=(粒径の標準偏差)/(粒径の平均値)  
×100(%)

で表される。

本発明において、マット剤は任意の構成層中に含むことができるが、好ましくは感光層以外の構成層に添加することであり、更に好ましくは支持体から見て最も外側の層への添加である。

desirable.

In addition as for matte agent, 0.5 - 10% contains with mass ratio vis-a-vis all binder of photosensitive layer side, is desirable.

Regarding to this invention, material of matte agent which is used is good with whichever of organic matter and inorganic substance.

As for example inorganic substance, you can use alkaline earth metal or cadmium, zinc or other carbonate etc which is stated in glass powder, English Patent No. 1,173,181 number etc which is stated in silica, French Patent 1st,296,995 number etc which is stated in Swiss Patent 330,158 number etc as matte agent.

As organic matter, polycarbonate or other organic matte agent which is stated in polyacrylonitrile, U.S. Patent 3,022,169 number etc which is stated in polystyrene or poly methacrylate, U.S. Patent 3,079,257 number etc which is stated in the polyvinyl alcohol, Swiss Patent 330,158 number etc which is stated in starch derivative, Japan Examined Patent Publication Sho 44-3643 number etc which is stated in starch, Belgian Patent No. 625,451 number and English Patent No. 981,198 number etc which are stated in U.S. Patent 2,322,037 number etc can be used.

shape of matte agent, fixed form, is good amorphous whichever, but with preferably fixed form, it can use especially spherical shape desirably.

size of matte agent, when converting volume of matte agent to the spherical shape, is displayed with diameter, particle diameter of matte agent in the this invention, this spherical shape show diameter saw which is converted.

As for matte agent which is used for this invention, average particle diameter is 0.5 - 10  $\mu\text{m}$ , it is desirable, furthermore it is a preferably 1.0~8.0  $\mu\text{m}$ .

As variance of also, particle size distribution, it is 50% or less, it is desirable, furthermore with preferably 40% or less, it is a matte agent which becomes particularly preferably 30% or less.

variance of particle size distribution referred to here,

variance=(standard deviation of particle diameter)/(mean of particle diameter) X 100 (%)

So it is displayed.

Regarding to this invention, matte agent includes in constituent layer of option, it is possible, but by fact that it adds to constituent layer other than preferably photosensitive layer, most it is an addition to layer of outside furthermore considered as preferably support.

マット剤の添加方法は、予め塗布液中に分散させて塗布する方法であっても良いし、或いは塗布液を塗布し乾燥が終了する迄の間にマット剤を噴霧する方法を用いても良い。

また、複数の種類のマット剤を添加する場合には、上記両者の方法を併用しても良い。

#### 【0130】

本発明の熱現像感光材料は、支持体上に少なくとも一層の感光層を有している。

支持体の上に感光層のみを形成しても良いが、感光層の上に少なくとも1層の非感光層を形成することが好ましい。

感光層を通過する光の量又は波長分布を制御するため、感光層と同じ側又は反対側にフィルター層を形成しても良いし、感光層に直接、本発明に係る染料や公知の顔料等を含ませても良い。

感光層は、複数層にしても良く、階調の調節のため感度の異なる構成、例えば高感層/低感層又は低感層/高感層にしても良い。

各種の添加剤は、感光層、非感光層、又はその他の形成層のいずれに添加しても良い。

本発明の熱現像感光材料には、例えば界面活性剤、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤、被覆助剤等を用いても良い。

#### 【0131】

本発明の熱現像感光材料には、色調剤を添加することが好ましい。

好適な色調剤の例は、RD 第 17029 号に開示されており、具体的には以下のものを挙げることができる。

すなわち、イミド類(例えば、フタルイミド);

環状イミド類、ピラゾリン-5-オン類、及びキナゾリノン(例えば、スクシンイミド、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリン及び2,4-チアゾリジンジオン);

ナフタールイミド類(例えば、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタールイミド);コバルト錯体(例えば、コバルトのヘキサミントリフルオロアセテート)、メルカプタン類(例えば、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール);N-(アミノメチル)アリールジカルボキシイミド

addition method of matte agent, dispersing in precoat liquid, it is good even with method which coating fabric is done until and, or the coating solution coating fabric it does and drying ends, making use of the method which matte agent spraying is done between it is good.

In addition, when matte agent of kind of multiple is added, it is good jointly using method of above-mentioned both.

#### 【0130】

photothermographic material of this invention has had photosensitive layer of at least one layer on support.

It is good forming only photosensitive layer on support, but forms nonphotosensitive layer of 1 layer at least on photosensitive layer is desirable.

In order to control quantity or wavelength distribution of light which passes photosensitive layer, it is good forming filter layer on same side as the photosensitive layer or opposite side and, directly, it is good making dye and the pigment etc of public knowledge which relate to this invention photosensitive layer include.

photosensitive layer to multiple layers is good, for adjusting gradation to constitution, for example high sensitivity layer/low sensitivity layer or low sensitivity layer/high sensitivity layer where sensitivity differs is good.

It is good adding various additive, to whichever of photosensitive layer, nonphotosensitive layer, or other forming layer.

Making use of for example boundary surfactant, antioxidant, stabilizer, plasticizer, ultraviolet absorber, coating aid etc it is good to photothermographic material of this invention.

#### 【0131】

colorant is added to photothermographic material of this invention, is desirable.

Example of preferred colorant is disclosed in RD No. 17029, can list those below concretely.

namely, imides (for example phthalimide );

annular imides, pyrazoline-5-on, and quinazolinone (for example succinimide, 3-phenyl-2-pyrazoline-5-on, 1-phenylurazol, quinazoline and 2 and 4-thiazolidinedione );

naphthalamide (for example N-hydroxy-1,8-naphthalamide ); cobalt complex (hexamine tri fluoro acetate for example cobalt ), mercaptans (for example 3-mercapto-1,2,4-triazole ); N-(aminomethyl) aryl dicarboximide (for example N-(dimethylamino methyl) phthalimide ); the block

類(例えば、N-(ジメチルアミノメチル)フタルイミド);ブロックされたピラゾール類、イソチウロニウム(isothiuronium)誘導体及びある種の光漂白剤の組み合わせ(例えば、N,N'-ヘキサメチレン(1-カルバモイル-3,5-ジメチルピラゾール)、1,8-(3,6-ジオキサオクタン)ビス(イソチウロニウムトリフルオロアセテート)、及び 2-(トリプロモメチルスルホニル)ベンゾチアゾールの組み合わせ);メロシアン染料(例えば、3-エチル-5-((3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン(ベンゾチアゾリニリデン))-1-メチルエチリデン)-2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオン);フタラジノン、フタラジノン誘導体又はこれらの誘導体の金属塩(例えば、4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメチルオキシフタラジノン、及び 2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオン);フタラジノンとスルフィン酸誘導体の組み合わせ(例えば、6-クロロフタラジノン+ベンゼンスルフィン酸ナトリウム又は 8-メチルフタラジノン+p-トリスルホン酸ナトリウム);フタラジン+フタル酸の組み合わせ;フタラジン(フタラジンの付加物を含む)とマレイン酸無水物、及びフタル酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸又は o-フェニレン酸誘導体及びその無水物(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸及びテトラクロロフタル酸無水物)から選択される少なくとも 1 つの化合物との組み合わせ;キナゾリンジオン類、ベンズオキサジン、ナルトキサジン誘導体;ベンズオキサジン-2,4-ジオン類(例えば、1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオン);ピリミジン類及び不斉-トリアジン類(例えば、2,4-ジヒドロキシピリミジン)、及びテトラアザペンタレン誘導体(例えば、3,6-ジメルカプト-1,4-ジフェニル-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレン)等を挙げることができ、特に好ましい色調剤は、フタラジン又はフタラジンである。

[0132]

本発明の熱現像感光材料には、例えば、特開昭 63-159841 号、同 60-140335 号、同 63-231437 号、同 63-259651 号、同 63-304242 号、同 63-15245 号、米国特許第 4,639,414 号、同第 4,740,455 号、同第 4,741,966 号、同第 4,751,175 号及び同第 4,835,096 号に記載された増感色素が使用できる。

[0133]

本発明に使用される有用な増感色素は、例えば RD Item 7643IV-A 項(1978 年 12 月 p.23)、同 Item 1831X 項(1978 年 8 月 p.437)に記載もしくは引用された文献に記載されている。

特に各種スキャナー光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を、有利に選択する

pyrazoles, isothiuronium (isothiuronium) derivative and combination of photobleach is done of the kind which is (for example N,N'-hexamethylene (1-carbamoyl-3,5-dimethyl pyrazole), 1 and 8 - (3 and 6 -dioxaoctane) bis (isothiuronium trifluoroacetate), and 2 - combination of (tribromo methyl sulfonyl) benzothiazole); merocyanine dye (for example 3-ethyl-5-((3-ethyl-2-benzothiazolinyldiene (benzothiazolinyldiene)) - 1-methyl ethylidene) - 2-thio-2,4-oxazolidine dion); phthalazinone, phthalazinone derivative or metal salt of these derivative (for example 4- (1-naphthyl) phthalazinone, 6-chloro phthalazinone, 5,7-dimethyl oxy phthalazinone, and 2 and 3-dihydro-1,4-phthalazine dion); combination of phthalazinone and sulfinic acid derivative (for example 6-chloro phthalazinone+sodium benzenesulfinate or 8-methyl phthalazinone+p- trisulfonic acid sodium); combination of phthalazine+phthalic acid; phthalazine (adduct of phthalazine is included.) with combination with compound of at least one which is selected from maleic acid anhydrous ones, and phthalic acid, 2,3-naphthalenedicarboxylic acid or o-phenylene acid derivative and its anhydride (for example phthalic acid, 4-methyl phthalic acid, 4-nitro phthalic acid and tetrachlorophthalic acid anhydrous ones); quinazoline dion and benzoxazine, a pyrimidine derivative; benzoxazine-2,4-dion (for example 1,3-benzoxazine-2,4-dion); pyrimidines and asymmetric-triazines (for example 2,4-dihydroxy pyrimidine), and tetraazapentalene derivative (for example 3,6-di mercapto-1,4-biphenyl-1H,4H-2,3a,5,6a-tetraazapentalene) etc is listed, colorant which it is possible, especially is desirable is phthalazone or the phthalazine.

[0132]

You can use to photothermographic material of this invention, sensitizing dye which is stated in for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 63-159841 number, same 60-140335, same 63-231,437, same 63-259651, same 63-304242, same 63-15245, U.S. Patent 4,639,414 number, same No. 4,740,455 number, same No. 4,741,966 number, same No. 4,751,175 number and same No. 4,835,096 number.

[0133]

useful sensitizing dye which is used for this invention, for example RD Item 7643IV-Item A (1978 December p.23), in same Item 1831 X section (1978 August p.437) statement or is stated in literature which quotation is done.

sensitizing dye which possesses spectrum sensitivity which is suited for spectral characteristic of especially various scanner



ことが好ましい。

【0134】

例えば A)アルゴンレーザー光源に対しては、特開昭 60-162247 号、特開平 2-48653 号、米国特許第 2,161,331 号、西独特許第 936,071 号記載のシンプルメロシアニン類、B)ヘリウム-ネオンレーザー光源に対しては、特開昭 50-62425 号、同 54-18726 号、同 59-102229 号に示された三核シアニン色素類に示されたメロシアニン類、C)LED 光源及び赤色半導体レーザーに対しては特公昭 48-42172 号、同 51-9609 号、同 55-39818 号、特開昭 62-284343 号、特開平 2-105135 号に記載されたチアカルボシアニン類、D)赤外半導体レーザー光源に対しては特開昭 59-191032 号、特開昭 60-80841 号に記載されたトリカルボシアニン類、特開昭 59-192242 号、特開平 3-67242 号の一般式(IIIa)、一般式(IIIb)で表される 4-キノリン核を含有するジカルボシアニン類などが有利に選択される。

赤外レーザー光源の波長は、750nm 以上、さらには 800nm 以上であることが好ましく、このような波長域のレーザーに対応させるためには、特開平 4-182639 号、同 5-341432 号、特公平 6-52387 号、同 3-10931 号、米国特許第 5,441,866 号、特開平 7-13295 号等に記載されている増感色素が好ましく用いられる。

これらの増感色素は、単独に用いてもよいが、それらを組合せて用いてもよく、増感色素の組合せは、特に強色増感の目的でしばしば用いられる。

これは、増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感作用を示す物質をハロゲン化銀乳剤中に含むことである。

【0135】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料は、上述した各構成層の素材を溶媒に溶解又は分散させた塗布液を作り、それら塗布液を複数同時に重層塗布した後、加熱処理を行って形

light source is selected, profitably is desirable.

[0134]

Vis-a-vis for example A) argon laser light source, Japan Unexamined Patent Publication Showa 50-62425 number, vis-a-vis merocyanine, C) LED light source and red color semiconductor laser which are shown in trinuclear cyanine dye which are shown in same 54- 18726 and same 59 - 102229 vis-a-vis simple merocyanine and B) helium-neon laser light source which are stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-162247 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 2- 48653 number, U.S. Patent 2,161,331 number and West German Patent No. 936,071 number, Japan Examined Patent Publication Sho 48-42172 number and same 51 - 9609, same 55 -39818, Japan Unexamined Patent Publication Showa 62- 284343 number, General Formula of tri carbocyanine, Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-192242 number and Japan Unexamined Patent Publication Hei 3- 67242 number which are stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-19 103 2 number and Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-80841 number vis-a-vis the thia carbocyanine and D) infrared semiconductor laser illuminant which are stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 2- 105135 number(IIIa ), are contained di carbocyanine etc which are selected 4 -quinoline nucleus where it is displayed with General Formula (IIIb ) profitably.

wavelength of infrared laser light source 750 nm or greater, furthermore is 800 nm or greater, in order is desirable , to correspond to laser of this kind of wavelength region, it can use sensitizing dye which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 4- 182639 number, same 5 -341432, Japan Examined Patent Publication Hei 6-52387 number, same 3 - 10,931, U.S. Patent 5,441,866 number and Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-13295 number etc desirably.

It is possible to use these sensitizing dye, for alone it is possible to use, but combining those, combination of sensitizing dye is often used with objective of especially strong color sensitization.

This with sensitizing dye, with substance which does not absorb dye or visible light which does not have that itself spectral sensitizing action substantially, is to include substance which shows strong color sensitization action in silver halide emulsion.

[0135]

silver salt optical thermal photograph dry imaging material of this invention material of each constituent layer which description above is done makes coating solution which in solvent it melts or disperses, those coating solution multiple

成されることが好ましい。

ここで「複数同時に重層塗布」とは、各構成層（例えば感光層、保護層）の塗布液を作製し、これを支持体へ塗布する際に各層個別に塗布、乾燥の繰り返しをするのではなく、同時に重層塗布を行い乾燥する工程も同時に行える状態で各構成層を形成しうることを意味する。

即ち、下層中の全溶剤の残存量が 70 質量%以下となる前に、上層を設けることである。

【0136】

各構成層を複数同時に重層塗布する方法には特に制限はなく、例えばバーコーター法、カーテンコート法、浸漬法、エアナイフ法、ホッパー塗布法、エクストリュージョン塗布法などの公知の方法を用いることができる。

これらのうちより好ましくはエクストリュージョン塗布法と呼ばれる前計量タイプの塗布方式である。

エクストリュージョン塗布法はスライド塗布方式のようにスライド面での揮発がないため、精密塗布、有機溶剤塗布に適している。

この塗布方法は感光層を有する側について述べたが、バックコート層を設ける際、下引きとともに塗布する場合についても同様である。

【0137】

本発明の光熱写真ドライイメージング材料の露光は、当該感材に付与した感色性に対し適切な光源を用いることが望ましい。

例えば、当該感材を赤外光に感じ得るものとした場合は、赤外光域ならば如何なる光源にも適用可能であるが、レーザーパワーがハイパワーである事や、感光材料を透明にできる等の点から、赤外半導体レーザー(780nm~820nm)がより好ましく用いられる。

【0138】

本発明において、露光はレーザー走査露光により行うことが好ましいが、その露光方法には種々の方法が採用できる。

例えば、第 1 の好ましい方法として、感光材料の露光面と走査レーザー光のなす角が実質的

simultaneously double layer coating after doing, does heat treatment and is formed is desirable.

"multiple simultaneously double layer coating " With, it produces coating solution of each constituent layer (for example photosensitive layer, protective layer ) here, when coating fabric doing this to support, it is not each layer individually to repeat coating fabric, drying, it does double layer coating simultaneously and it can form each constituent layer with state which can do also step which is dried simultaneously, it means .

Namely, before residual amount of all solvent in bottom layer becomes 70 mass % or less, it is to provide top layer.

【0136】

Each constituent layer multiple simultaneously as for especially restriction it is not can use for example bar coating method, curtain coating method, immersion method, air knife method, hopper painting method, extrusion painting method or other known method to method which double layer coating is done.

Before being called more preferably extrusion painting method among these, it is a coating system of weighing type.

extrusion painting method like slide coating system because there is not a volatilization with slide surface, is suitable for precision coating fabric, organic solvent coating fabric.

You expressed this application method concerning side which possesses the photosensitive layer, but occasion where back coat layer is provided, when with the subbing coating fabric it does, being attached, it is similar.

【0137】

Exposure of optical thermal photograph dry imaging material of this invention uses the appropriate light source vis-a-vis color sensitivity which is granted to this said sensitive material, it is desirable .

When can feel for example this said sensitive material in infrared light, if they are infrared light limits, it is applicable in every light source, but from or other point which can designate thing and photosensitive material where laser power is high power as transparent, it can use infrared semiconductor laser (780 nm~820 nm ) more desirably.

【0138】

Regarding to this invention, it exposes with laser scanning light exposure , it is desirable, but you can adopt to exposure method various methods.

As for example first preferred method, exposed surface of photosensitive material and angle which scan laser light forms

に垂直になることがないレーザー走査露光機を用いる方法が挙げられる。

【0139】

ここで、「実質的に垂直になることがない」とはレーザー走査中に最も垂直に近い角度として好ましくは55度以上88度以下、より好ましくは60度以上86度以下、更に好ましくは65度以上84度以下、最も好ましくは70度以上82度以下であることをいう。

【0140】

レーザー光が、感光材料に走査されときの感光材料露光面でのビームスポット直径は、好ましくは200  $\mu\text{m}$  以下、より好ましくは100  $\mu\text{m}$  以下である。

これは、スポット径が小さい方がレーザー入射角度の垂直からのずらし角度を減らせる点で好ましい。

なお、ビームスポット直径の下限は10  $\mu\text{m}$  である。

このようなレーザー走査露光を行うことにより干渉縞様のムラの発生等のような反射光に係る画質劣化を減じることが出来る。

【0141】

また、第2の方法として、本発明における露光は縦マルチである走査レーザー光を発するレーザー走査露光機を用いて行うことも好ましい。

縦単一モードの走査レーザー光に比べて干渉縞様のムラの発生等の画質劣化が減少する。

【0142】

縦マルチ化するには、合波による、戻り光を利用する、高周波重畳をかける、などの方法がよい。

なお、縦マルチとは、露光波長が単一でないことを意味し、通常露光波長の分布が5nm以上、好ましくは10nm以上になるとよい。

露光波長の分布の上限には特に制限はないが、通常60nm程度である。

【0143】

更に、第3の態様としては、2本以上のレーザーを用いて、走査露光により画像を形成することも好ましい。

substantially become vertical and you can list method which uses laser scanning lamp where is not.

[0139]

Here, below preferably 55 degrees or more 88 degrees and below more preferably 60 degrees or more 86 degrees, furthermore it is 8 second or less above preferably 65 degrees or more 84 degrees or less, most preferably 70 degrees "Substantially it becomes vertical, is not." with as angle which is closest in the laser scan vertically, you say.

[0140]

When laser light, scan being done in photosensitive material, beam spot diameter with the photosensitive material exposed surface is preferably 200  $\mu\text{m}$  or less, more preferably 100  $\mu\text{m}$  or less.

As for this, one where spot diameter is small decreases offset angle from verticality of laser incident angle, it is desirable in point.

Furthermore, lower limit of beam spot diameter is 10  $\mu\text{m}$ .

Relates, to occurrence or other reflected light of interference fringe way image deterioration which unevenness by doing this kind of laser scanning light exposure is reduced, it is possible.

[0141]

In addition, exposure in this invention as second method, doing making use of laser scanning lamp which gives out scan laser light which is a vertical multi is desirable.

In comparison with scan laser light of vertical single mode occurrence or other image deterioration of interference fringe way unevenness decreases.

[0142]

To vertical multi it converts, with combination wave, the return light is utilized, high frequency superimposition is applied, or other method is good.

Furthermore, vertical multi, exposure wavelength is not single, it means, usually distribution of exposure wavelength 5 nm or greater, preferably 10 nm or greater should have become.

There is not especially restriction in upper limit of distribution of the exposure wavelength. They are usually 60 nm extent.

[0143]

Furthermore, as embodiment of third, also it is desirable to form image making use of laser of 2 or more, with scanning light exposure.

【0144】

このような複数本のレーザを利用した画像記録方法としては、高解像度化、高速化の要求から 1 回の走査で複数ラインずつ画像を書き込むレーザプリンタやデジタル複写機の画像書き込み手段で使用されている技術であり、例えば特開昭 60-166916 号公報等により知られている。

これは、光源ユニットから放射されたレーザ光をポリゴンミラーで偏向走査し、 $f\theta$  レンズ等を介して感光体上に結像する方法であり、これはレーザイメージャなどと原理的に同じレーザ走査光学装置である。

【0145】

レーザプリンタやデジタル複写機の画像書き込み手段における感光体上へのレーザ光の結像は、1 回の走査で複数ラインずつ画像を書き込むという用途から、一つのレーザ光の結像位置から 1 ライン分ずらして次のレーザ光が結像されている。

具体的には、二つの光ビームは互いに副走査方向に像面上で数  $10\mu\text{m}$  オーダーの間隔で近接しており、印字密度が 400dpi (dpi とは 1 インチ、即ち 2.54cm 当たりのドット数を表す) で 2 ビームの副走査方向ピッチは  $63.5\mu\text{m}$ 、600dpi で  $42.3\mu\text{m}$  である。

このような、副走査方向に解像度分ずらした方法とは異なり、本発明では同一の場所に 2 本以上のレーザを入射角を変え露光面に集光させ画像形成することを特徴としている。

この際の、通常の 1 本のレーザ (波長  $\lambda$  [nm]) で書き込む場合の露光面での露光エネルギーが  $E$  である場合に、露光に使用する  $N$  本のレーザが同一波長 (波長  $\lambda$  [nm])、同一露光エネルギー ( $E_n$ ) とした場合、 $0.9 \times E \leq E_n \times N \leq 1.1 \times E$  の範囲にするのが好ましい。

このようにすることにより、露光面ではエネルギーは確保されるが、それぞれのレーザ光の画像形成層への反射は、レーザの露光エネルギーが低いため低減され、ひいては干渉縞の発生が抑えられる。

【0146】

なお、上述では複数本のレーザの波長を  $\lambda$  と同一のものを使用した、波長の異なるものを用いても良い。

この場合、 $\lambda$  [nm] に対して  $(\lambda - 30)$

【0144】

As image recording method of utilizing this kind of multiple laser, from demand for resolution increase, acceleration each multiple line with technology which is used with image entry means of laser printer and digital copier which write image, it is informed with scan of one time by for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-166916 disclosure etc.

laser beam which is emitted from light source unit deflection scan it does this, with polygonal mirror, through  $f\theta$  lens etc, with method which the imaging is done, this is same scanned laser light study device laser imager etc and to principle on photosensitive material.

【0145】

As for imaging of laser beam to on photosensitive material in image entry seeing means of laser printer and digital copier, from application that, the one-line portion shifting from image forming position of laser beam of one, at a time the multiple line writes image with scan of one time, following laser beam is done imaging.

Concretely, as for light beam of two in return scan direction on image plane proximity we have done mutually with spacing of several  $10\mu\text{m}$  order, printing density is 400 dpi (dpi 1 inch, namely number of dots of 2.54 per cm is displayed.) and return scan direction pitch of 2 beam is  $42.3\mu\text{m}$  with  $63.5\mu\text{m}$ , 600 dpi.

This kind of, resolution amount unlike method which was shifted in the return scan direction, with this invention in same site laser of 2 or more it changes incident angle and light collection does in exposed surface and image formation does it has made feature.

In this case, when exposure energy with exposed surface when you write with the laser (wavelength;  $\lambda$  [nm]) of conventional 1 is  $E$ , when laser of  $N$  book which is used for exposure same wavelength (wavelength;  $\lambda$  [nm]), same exposure energy ( $E_n$ ) with it does, it is desirable to put in range of  $0.9 \times E \leq E_n \times N \leq 1.1 \times E$ .

With exposed surface as for energy it is guaranteed by making this way, but reflection to image-forming layer of respective laser beam is decreased, because exposure energy of laser is low, you can hold down the occurrence of consequently interference fringe.

【0146】

Furthermore, with description above wavelength of multiple laser same ones as the;  $\lambda$  were used, but making use of those where wavelength differs it is good.

In this case, ( $\lambda - 30$ ) <  $\lambda_1$ ;  $\lambda_2$ , it is desirable vis-a-vis

【0147】

なお、上述した第 1、第 2、第 3 の態様の画像記録方法において、走査露光に用いるレーザとしては、一般によく知られている、ルビーレーザ、YAG レーザ、ガラスレーザ等の固体レーザ;He-Ne レーザ、Ar イオンレーザ、Kr イオンレーザ、CO<sub>2</sub> レーザ、CO レーザ、He-Cd レーザ、N<sub>2</sub> レーザ、エキシマーレーザ等の気体レーザ;InGaP レーザ、AlGaAs レーザ、GaAsP レーザ、InGaAs レーザ、InAsP レーザ、CdSnP<sub>2</sub> レーザ、GaSb レーザ等の半導体レーザ;化学レーザ、色素レーザ等を用途に併せて適時選択して使用できるが、これらの中でもメンテナンスや光源の大きさの問題から、波長が 600~1200nm の半導体レーザを用いるのが好ましい。

なお、レーザ・イメージャやレーザ・イメージセッタで使用されるレーザにおいて、銀塩光熱写真ドライイメージング材料に走査されるとき材料露光面でのビームスポット径は、一般に短軸径として 5~75  $\mu$ m、長軸径として 5~100  $\mu$ m の範囲であり、レーザ光走査速度は銀塩光熱写真ドライイメージング材料固有のレーザ発振波長における感度とレーザパワーによって、感光材料毎に最適な値に設定することができる。

【0148】

本発明に於いて、現像条件は使用する機器、装置、或いは手段に依存して変化するが、典型的には適した高温に於いて像様に露光した光熱写真ドライイメージング材料を加熱することを伴う。

露光後に得られた潜像は、中程度の高温(例えば、約 80~200 deg C、好ましくは約 100~200 deg C)で十分な時間(一般には約 1 秒~約 2 分間)、熱現像感光材料を加熱することにより現像することができる。

【0149】

加熱温度が 80 deg C 以下では短時間に十分な画像濃度が得られず、又 200 deg C 以上ではバインダーが溶融し、ローラーへの転写など、画像そのものだけでなく搬送性や、現像機等へも悪影響を及ぼす。

加熱することで有機銀塩(酸化剤として機能する)と還元剤との間の酸化還元反応により銀画像を生成する。

the;la [nm ] to put in range of \*\*\*\*\*,la n□ ( ;la + 30). >

【0147】

Furthermore, regarding to image recording method of embodiment of first, second, third which description above is done, it is well known generally as laser which it uses for scanning light exposure, in combination with ruby laser, YAG laser, glass laser or other solid laser; He-Ne laser, Ar ion laser, Kr ion laser, CO<sub>2</sub> laser, CO laser, He-Cd laser, N<sub>2</sub> laser, excimer laser or other gas laser; InGaP laser, AlGaAs laser, GaAs P laser, InGaAs laser, In As P laser, Cd Sn P<sub>2</sub> laser, Ga Sb laser or other semiconductor laser; chemistry laser, dye laser etc to the application, timely selecting, you can use, but, from problem of size of maintenance and light source, it is desirable even among these for the wavelength to use semiconductor laser of 600 - 1200 nm.

Furthermore, when scan being done in silver salt optical thermal photograph dry imaging material in laser which is used with laser \* imager and laser \* image setter, as for beam spot diameter with material exposed surface, generally as 5 - 75;  $\mu$ m, long axis diameter as minor axis diameter in range of 5 - 100;  $\mu$ m, as for laser beam scanning velocity with the sensitivity and laser power in laser excitation wavelength of silver salt optical thermal photograph dry imaging material peculiar, It can set to optimum value in every photosensitive material.

【0148】

Regarding to this invention, development condition changes depending on equipment, device, or means which is used,, but regarding to high temperature which is suited in typical, it heats optical thermal photograph dry imaging material which it exposes to image design it accompanies.

After exposing you can develop latent image which is acquired, sufficient time (Generally approximately 1 second~ approximately 2 min ), by heating photothermographic material with high temperature (for example approximately 80 - 200 deg C, preferably approximately 100 - 200 deg C ) of medium extent.

【0149】

heating temperature sufficient image density is not acquired by short time with 80 deg C or less, in addition with 200 deg C or greater binder melts, causes adverse effect to also transport property and developing machine etc, not only a image itself such as copying to roller.

silver image is formed by fact that it heats organic silver salt (It functions as oxidant. ) with with redox reaction between reductant.

この反応過程は、外部からの水等の処理液の一切の供給なしに進行する。

【0150】

加熱する機器、装置、或いは手段はホットプレート、アイロン、ホットローラー、炭素又は白色チタン等を用いた熱発生器として典型的な加熱手段で行ってよい。

より好ましくは本発明に係わる保護層の設けられた熱現像感光材料は、保護層を有する側の面を加熱手段と接触させ加熱処理するのが、均一な加熱を行う上で、又熱効率、作業性の点などから好ましく、該面をヒートローラーに接触させながら搬送し加熱処理して現像することが好ましい。

【0151】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0152】

実施例 1

《熱現像感光材料試料の作製》以下に示す方法に従い、熱現像感光材料を作製した。

【0153】

This reaction process advances to all supply none of water or other treatment solution from the outside.

【0150】

equipment, device, or means which it heats may do with typical heating means as the heater which uses hot plate, iron, hot roller, carbon or white titanium etc.

As for photothermographic material where protective layer which relates to more preferably this invention is provided, contacting with heating means, heat treatment to do surface the side which possesses protective layer, in addition it is desirable from the point etc of thermal efficiency, workability, while contacting heat roller, conveys said aspect and when doing uniform heating, heat treatment does and develops is desirable.

【0151】

[Working Example(s)]

Below, listing Working Example, you explain this invention in detail, but the this invention is not limited in these.

【0152】

Working Example 1

photothermographic material was produced in accordance with method which is shown below [Production of photothermographic material specimen].

【0153】

〔感光性ハロゲン化銀乳剤の調				
Pitch of photosensitive silver halide emulsion				
溶液 A1				
solution A1				
フェニルカルバモイルゼラチン				88.3g
phenyl carbamoyl gelatin				88.3 g
化合物(A)(10%メタノ				10ml
10% methano compound (A )				10 ml
臭化カリウム				0.32g
potassium bromide				0.32 g

水で5429mlに仕上げる				
With water in 5429 ml it finishes				
溶液B1				
solution B1				
0.67モル/L硝酸銀水溶液			2635ml	
0.67 mole/liter silver nitrate aqueous solution			2635 ml	
溶液C1				
solution C1				
臭化カリウム			51.55g	
potassium bromide			51.55 g	
沃化カリウム			1.47g	
potassium iodide			1.47 g	
水で660mlに仕上げる				
With water in 660 ml it finishes				
溶液D1				
solution D1				
臭化カリウム			154.9g	
potassium bromide			154.9 g	
沃化カリウム			4.41g	
potassium iodide			4.41 g	
塩化オスミウム(1 %溶液)			0.95ml	
osmium chloride (1% solution )			0.95 ml	
水で1982mlに仕上げる				
With water in 1982 ml it finishes				

溶液E1				
solution E1				
O. 4モル/L臭化カリウム水溶液 下記銀電位制御量				
0.4 mole/liter aqueous potassium bromide solution below-mentioned silver potential control quantity				
溶液F1				
solution F1				
56%酢酸水溶液			16.0ml	
56% aqueous acetic acid solution			16.0 ml	
溶液G1				
solution G1				
無水炭酸ナトリウム			1.72g	
anhydrous sodium carbonate			1.72 g	
水で151mlに仕上げる				
With water in 151 ml it finishes				
化合物(A):				
compound (A):				
HO(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> (CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> O) <sub>17</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>m</sub> H				
HO(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> (CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> O) <sub>17</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>m</sub> H				
			n	=5~7)
			n	=5-7)

特公昭 58-58288 号、同 58-58289 号に示される混合攪拌機を用いて溶液 A1 に溶液 B1 の 1/4 量及び溶液 C1 全量を 45 deg C、pAg8.09 に制御しながら、同時混合法により 4 分 45 秒を要して添加し、核形成を行った。

【0154】

7 分間経過後、溶液 B1 の残り及び溶液 D1 の

While in solution A1 controlling 1/4 quantity and solution C1 total amount of solution B1 in 45 deg C、pAg 8.09 Japan Examined Patent Publication Sho 58-58288 number, same making use of mixed stirrer which is shown in 58 - 58289, requiring 4 min 45 second with simultaneous mixing method, it added, did nucleus formation.

[0154]

While between 7 min after elapsing, controlling total amount



全量を、温度 45 deg C、pAg8.09 に制御しながら、同時混合法により 14 分 15 秒かけて添加した。

混合中、反応溶液の pH は 5.6 であった。

【0155】

5 分間攪拌した後、30 deg C に降温し、溶液 F1 を全量添加し、ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。

沈降部分 2000ml を残し上澄み液を取り除き、水を 10L 加え、攪拌後、再度ハロゲン化銀を沈降させた。

沈降部分 1500ml を残し、上澄み液を取り除き、更に水を 10L 加え、攪拌後、ハロゲン化銀を沈降させた。

沈降部分 1500ml を残し、上澄み液を取り除いた後、溶液 G1 を加え、60 deg C に昇温し、更に 120 分攪拌した。

最後に pH が 5.8 になるように調整し、銀量 1 モル当たり 1161g になるように水を添加した。

【0156】

この乳剤は平均粒子サイズ 0.040  $\mu$ m、粒子サイズの変動係数 12%、[100]面比率 92%の立方体沃臭化銀粒子であった。

【0157】

【粉末有機銀塩-I の調製】4720ml の純水にベヘン酸 104.6g、アラキジン酸 54.2g、ステアリン酸 34.9g、パルミチン酸 1.8g を 80 deg C で溶解した。

次いで、高速で攪拌しながら 1.5 モル/L の水酸化ナトリウム水溶液 540.2ml を添加し、濃硝酸 6.9ml を加えた後、55 deg C に冷却して有機酸ナトリウム溶液を得た。

該有機酸ナトリウム溶液の温度を 55 deg C に保ったまま、銀として 0.038 モル相当の上記感光性ハロゲン化銀乳剤 1 と純水 450ml を添加し、5 分間高速で攪拌した。

次に 1 モル/L の硝酸銀溶液 760.6ml を 2 分間かけて添加し、さらに 10 分間高速で攪拌した後、濾過により水溶性塩類を除去した。

その後、濾液の電導度が 2  $\mu$ S/cm になるまで脱イオン水による水洗、濾過を繰り返し、遠心脱水を行った後、質量の減少がなくなるまで加熱した窒素気流下で乾燥を行った。

of remainder and solution D1 of solution B1, in temperature 45 deg C, pAg 8.09, 14 min 15 second applying with simultaneous mixing method, it added.

While mixing, pH of reaction solution was 5.6.

[0155]

5 min after agitating, cooling it did in 30 deg C, total amount added solution F1, settling did silver halide emulsion.

settling portion 2000 ml was left and supernatant was removed, water 10 L was added, after agitating, silver halide settling was done for second time.

settling portion 1500 ml was left, supernatant was removed, furthermore water 10 L was added, after agitating, silver halide settling was done.

It left settling portion 1500 ml, after removing supernatant, temperature rise it did in 60 deg C including solution G1, furthermore 120 min agitated.

In order for pH to become lastly 5.8, you adjusted, in order to become silver amount per mole 1161g, you added water.

[0156]

This emulsion was cubic silver iodobromide particle of variance 12%, [100] surface ratio 92% of average particle size 0.040  $\mu$ m, particle size.

[0157]

{Manufacturing powder organic silver salt-1} behenic (docosanoic) acid 104.6g, arachidic acid 54.2g, stearic acid 34.9g, palmitic acid 1.8g was melted in pure water of 4720 ml with 80 deg C.

Next, while agitating with high speed, it added sodium hydroxide water solution 540.2 ml of 1.5 mole/liter, after adding concentrated nitric acid 6.9 ml, cooling in 55 deg C, it acquired organic acid sodium solution.

It added 0.038 mole suitable above-mentioned photosensitive silver halide emulsion 1 and pure water 450 ml while temperature of said organic acid sodium solution is maintained at 55 deg C, as silver, agitated with 5 min high speed.

2 min applying silver nitrate solution 760.6 ml of 1 mole/liter next, it added, it removed the water soluble salt furthermore after agitating with 10 min high speed, with filtration.

After that, until electrical conductivity of filtrate becomes 2  $\mu$ S/cm, water wash, filtration is repeated with deionized water, after doing centrifugal dewatering, until decrease of mass is gone, it dried under nitrogen stream which is heated.

粉末有機銀塩-1を得た。

【0158】

〔感光性乳剤分散液-1の調製〕ポリビニルブチラール粉末(Monsanto社 Butvar B-79)14.57gをメチルエチルケトン(以降、MEKと略す)1457gに溶解し、ディゾルバー型ホモジナイザーにて攪拌しながら、500gの粉末有機銀塩-1を徐々に添加して十分に混合した。

その後1mm径のZrビーズ(東レ製)を80%充填したメディア型分散機(gettzmunn社製)にて周速13m、ミル内滞留時間0.5分間にて分散を行った。

このように感光性乳剤分散液-1を調製した。

【0159】

(塗布液の調製)

安定剤液の調製

1.0gの安定剤-1、0.31gの酢酸カリウムをメタノール4.97gに溶解し安定剤液を調製した。

【0160】

赤外増感色素液の調製

19.2mgの赤外増感色素1、1.488gの2-クロロ安息香酸、2.779gの安定剤-2を31.3mlのMEKに暗所にて溶解し赤外増感色素液を調製した。

【0161】

添加液aの調製

27.98gの還元剤(比較)、1.54gの4-メチルフタル酸、0.48gの赤外染料1をMEK110gに溶解し添加液aとした。

【0162】

添加液bの調製

3.56gのかぶり防止剤2、3.43gのフタラジンをMEK40.9gに溶解し添加液bとした。

【0163】

〔感光層塗布液の調製〕前記感光性乳剤分散液-1を(50g)およびMEK15.11gを攪拌しながら17deg Cに保温し、ビス(ジメチルアセトアミド)ジブロモプロメイト(10%メタノール溶液)0.32gを加え、1時間攪拌した。

続いて、安定剤液0.34gを添加して10分間攪拌した後、2.0gの赤外増感色素液を添加して1時

powder organic silver salt-1 was acquired.

【0158】

While {Manufacturing photosensitive emulsion dispersion-1} poly (vinyl butyral ) powder (Monsanto corporation Butvar B-79 ) methylethyl ketone (Later, MEK you abbreviate. ) melting 14.57 g in 1457 g, agitating with dissolver type homogenizer , adding powder organic silver salt-1 of 500 g gradually, it mixed to fully.

After that Zrbeads (Toray Industries Inc. (DB 69-053-5422 ) make) of 1 mm diameter 80% with media type dispersing machine (gettzmunn supplied ) which is filled it dispersed with residence time 0.5 min inside perimeter speed 13m, mill.

This way photosensitive emulsion dispersion-1 was manufactured.

【0159】

(Manufacturing coating solution )

Manufacturing stabilizer liquid

1.0 potassium acetate of stabilizer-1, 0.31 g of g was melted in methanol 4.97g and stabilizer liquid was manufactured.

【0160】

Manufacturing infrared sensitizing dye liquid

19.2 2-chloro-benzoic acid, 2.779g stabilizer-2 of infrared sensitizing dye 1, 1.488g of mg was melted in the MEK of 31.3 ml with dark place and infrared sensitizing dye liquid was manufactured.

【0161】

Manufacturing added liquid a

27.98 reductant of g (Comparison), it melted 4-methyl phthalic acid, 0.48g infrared dye 1 of 1.54 g in MEK 110 g and made added liquid a.

【0162】

Manufacturing added liquid b

3.56 It melted phthalazine of antifogging agent 2, 3.43g of g in MEK 40.9g and made added liquid b.

【0163】

While (50 g ) and agitating MEK 15.11g, temperature-holding it did {Manufacturing photosensitive layer coating solution } aforementioned photosensitive emulsion dispersion-1 in 17 deg C, 1 hour it agitated bis (dimethylacetamide ) dibromo bro May jp7 (10% methanol solution ) including 0.32 g.

Consequently, adding stabilizer liquid 0.34g, 10 min after agitating, adding the infrared sensitizing dye liquid of 2.0 g, 1

間攪拌した。

その後、温度を 13 deg C まで降温し、さらに 25 分攪拌した。

安定剤-3 の 0.2%メタノール溶液を 2g 添加した。

5 分後、バインダー樹脂としてポリビニルアセタール樹脂 P-1 を 13.31g 添加して 30 分攪拌した後、テトラクロロフタル酸(9.4 質量%MEK 溶液)1.084g を添加して 15 分間攪拌した。

さらに攪拌を続けながら、1.6ml の DesmodurN3300/モーベイ社製の脂肪族イソシアネート(10%MEK 溶液)、12.43g の添加液 a、4.27g の添加液 b、表 2 に示す一般式(1)の化合物を順次添加し攪拌することにより感光層塗布液 No.1~No.17 を得た。

【0164】

【化 18】

hour it agitated.

After that, cooling it did temperature to 13 deg C, furthermore 25 min agitated.

0.2% methanol solution of stabilizer-3 2 g was added.

13.31 g adding polyvinyl acetal resin P-1 5 min later, as binder resin, 30 min after agitating, tetrachlorophthalic acid (9.4 mass% MEK solution ) adding 1.084 g, 15 min itagitated.

Furthermore while continuing churning, DesmodurN3300/ Mho of 1.6 ml べ aliphatic isocyanate of I supplied (10% MEK solution ), sequential it added compound of General Formula (1) which is shown in added liquid b、 Table 2 of added liquid a、 4.27g of 12.43 g and itacquired photosensitive layer coating solution No.1~No.17 by agitating.

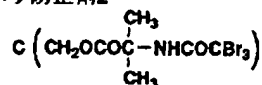
[0164]

[Chemical Formula 18]

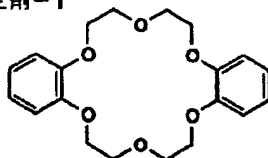
## 赤外増感色素1



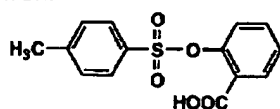
## かぶり防止剤2



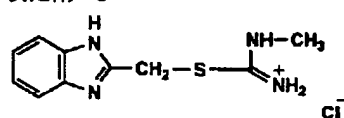
## 安定剤-1



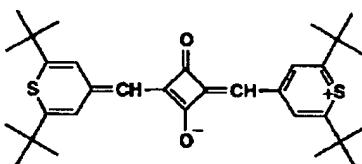
## 安定剤-2



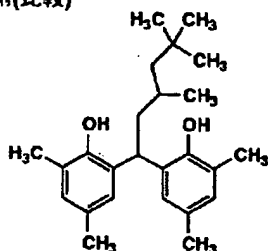
## 安定剤-3



## 赤外染料1



## 還元剤(比較)



## 【0165】

〔表面保護層塗布液〕MEK を 865g 攪拌しながら、セルロースアセテートブチレート (Eastman Chemical 社製、CAB171-15) を 96g、ポリメチルメタクリル酸 (ローム&ハース社製、パラロイド A-21) を 4.5g、ベンゾトリアゾールを 1.0g、F 系活性剤 (旭硝子社製、サーフロン KH40) を 1.0g 添加し溶解した。

次に下記マツト剤分散液 30g を添加して攪拌しながら、一般式(1)の化合物を表 2 記載のように添加して、表面保護層塗布液 No.1~No.17 を調製した。

## 【0166】

## 【表 2】

## 【0165】

While 865 g agitating {surface-protecting layer coating solution} MEK, cellulose acetate butanoate (Eastman Chemical supplied, CAB17 1- 15 ) 96 g, poly methyl methacrylic acid (Rohm&Haas supplied, Paraloid A-21 ) 4.5 g, benzotriazole 1.0 g it added 1.0 g, F-based surfactant (Asahi Glass Co. Ltd. (DB 69-055-3888 ) supplied, Surfron KH40 ) and melted.

Adding below-mentioned matte agent dispersion 30g next, while agitating, as stated the compound of General Formula (1) in Table 2, adding, it manufactured surface-protecting layer coating solution No.1~No.17.

## 【0166】

## 【Table 2】

No.	一般式(1) の化合物	添加量 モル/A g モル	添加層	備 考
1	—	—	—	比 較
2	3	0.010	保護層	本発明
3	12	0.015	保護層	本発明
4	13	0.015	保護層	本発明
5	15	0.015	保護層	本発明
6	18	0.015	保護層	本発明
7	20	0.010	保護層	本発明
8	20	0.015	保護層	本発明
9	17	0.015	乳剤層	本発明
10	23	0.015	乳剤層	本発明
11	24	0.010	乳剤層	本発明
12	24	0.015	乳剤層	本発明
13	32	0.015	乳剤層	本発明
14	37	0.015	乳剤層	本発明
15	43	0.015	乳剤層	本発明
16	テトラクロロフタル酸	0.010	乳剤層	比 較
17	テトラクロロフタル酸	0.020	乳剤層	比 較

## 【0167】

〈マツト剤分散液の調製〉セルロースアセテートブチレート (Eastman Chemical 社製、CAB171-15) 7.5g を MEK 42.5g に溶解し、その中に、炭酸カルシウム (Speciality Minerals 社製、Super-Pflex200) 5g を添加し、ディゾルバー型ホモジナイザーにて 8000rpm で 30min 分散しマツト剤分散液を調製した。

## 【0168】

〔バック面塗布液の調製〕MEK 830g を攪拌しながら、セルロースアセテートブチレート (Eastman Chemical 社製、CAB381-20) 84.2g、ポリエステル樹脂 (Bostic 社製、VitelPE2200B) 4.5g を添加し溶解した。

溶解した液に、赤外染料 1 を、バック面の塗布試料における赤外染料 1 の吸収極大の吸光度 (abs) が 0.3 となるように添加し、さらにメタノール 43.2g に溶解したフッ素系活性剤 (旭硝子社製、サーフロン KH40) 4.5g とフッ素系活性剤 (大日本インク社製、メガファッグ F120K) 2.3g を添加して、溶解するまで十分に攪拌を行った。

最後に、MEK に 1 質量% の濃度でディゾルバー型ホモジナイザーにて分散したシリカ (W.R.Grace 社製、シロイド 64X6000) を 75g 添加、攪拌し、バック面の塗布液調製した。

## 【0169】

## [0167]

{Manufacturing matte agent dispersion } cellulose acetate butanoate (Eastman Chemical supplied, CAB17 1- 15 ) it melted 7.5 g in MEK 42.5g, among those, the calcium carbonate (Speciality Mineralssupplied, Super-Pflex200 ) added 5 g, with dissolver type homogenizer 30 min dispersed with 8000 rpm and manufactured matte agent dispersion.

## [0168]

While agitating {Manufacturing back surface coating solution } MEK 830g, cellulose acetate butanoate (Eastman Chemical supplied, CAB38 1- 20 ) 84.2 g, polyester resin (Bostic supplied, VitelPE2200B ) it added 4.5 g and melted.

In liquid which it melts, in order for absorbance (abs ) of absorption peak of infrared dye 1 in infrared dye 1, application sample of back surface to become with 0.3, until it adds, furthermore fluorine type surfactant which is melted in methanol 43.2g (Asahi Glass Co. Ltd. (DB 69-055-3888 ) supplied, Surfron KH40 ) 4.5 g and fluorine type surfactant (Dainippon Ink & Chemicals supplied, mega ファッグ F120K ) it adds 2.3 g, melts it agitated in the fully.

Lastly, 75 g it added, agitated silica (W.R.Grace supplied, Syloid 64X6000 ) which in MEK with concentration of 1 mass% is dispersed with dissolver type homogenizer , the coating liquid preparation of back surface did.

## [0169]

《支持体の作製》濃度 0.170 に青色着色したポリエチレンテレフタレートフィルム ベース(厚み 175  $\mu\text{m}$ )の片方の面に、 $0.5\text{kV} \cdot \text{A} \cdot \text{min}/\text{m}^2$  のコロナ放電処理を施した後、その上に下記の下引塗布液 A を用いて下引層 a を、乾燥膜厚が  $0.2\text{ }\mu\text{m}$  になるように塗設した。

更に、もう一方の面に同様に  $0.5\text{kV} \cdot \text{A} \cdot \text{min}/\text{m}^2$  のコロナ放電処理を施した後、その上に下記の下引塗布液 B を用い、下引層 b を、乾燥膜厚が  $0.1\text{ }\mu\text{m}$  となるように塗設した。

その後、複数のロール群からなるフィルム搬送装置を有する熱処理式オープンの中で、 $130\text{ deg C}$  にて 15 分熱処理を行った。

#### 【0170】

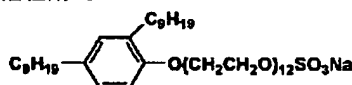
(下引塗布液 A) n-ブチルアクリレート 30 質量%、t-ブチルアクリレート 20 質量%、スチレン 25 質量%及び 2-ヒドロキシエチルアクリレート 25 質量%の共重合体ラテックス液(固形分 30%)270g、界面活性剤(UL-1)0.6g 及びメチルセルロース 0.5g を混合した。

更に、シリカ粒子(サイロイド 350、富士シリシア社製)1.3g を水 100g に添加し、超音波分散機(ALEX Corporation(株)製、Ultrasonic Generator、周波数 25kHz、600W)にて 30 分間分散処理した分散液を加え、最後に水で 1000ml に仕上げて、下引塗布液 A とした。

#### 【0171】

##### 【化 19】

界面活性剤 UL-1



#### 【0172】

(コロイド状酸化スズ分散液の調製)塩化第 2 スズ水和物 65g を、水/エタノール混合溶液 2000ml に溶解して均一溶液を調製した。

次いで、これを煮沸し、共沈殿物を得た。

生成した沈殿物をデカンテーションにより取り出し、蒸留水にて数回水洗した。

沈殿物を洗浄した蒸留水中に硝酸銀を滴下し、塩素イオンの反応がないことを確認後、洗浄した沈殿物に蒸留水を添加し、全量を 2000ml とする。

In order after administering corona treatment of  $0.5\text{ kV} \cdot \text{A} \cdot \text{min}/\text{m}^2$  to one side of polyethylene terephthalate film base (thickness 175  $\mu\text{m}$ ) which in [Production of support] concentration 0.170 blue is colored, on that the subbing layer a, for dry film thickness to become  $0.2\text{ }\mu\text{m}$  making use of the below-mentioned undercoating solution A, coating it did.

Furthermore, after administering corona treatment of  $0.5\text{ kV} \cdot \text{A} \cdot \text{min}/\text{m}^2$  in sameway to another surface, in order subbing layer b, for dry film thickness to become  $0.1\text{ }\mu\text{m}$  on that making use of below-mentioned undercoating solution B, coating it did.

After that, in thermal processing type oven which possesses film transport device which consists of roll set of multiple, 15 min thermal processing were done with  $130\text{ deg C}$ .

#### 【0170】

(undercoating solution A) n-butyl acrylate 30 mass%, t-butyl acrylate 20 mass%, styrene 25 mass% and 2-hydroxyethyl acrylate 25 mass% copolymer latex solution (solid component 30%) 270 g, boundary surfactant (UL-1) 0.6 g and methylcellulose 0.5g were mixed.

Furthermore, silica particle (Syloid 350, Fuji Silysia Chemical Ltd. (DB 69-074-5500) supplied) it added 1.3 g to water 100 g, with water finishing lastly in 1000 ml including dispersion which 30 min dispersing is done with ultrasonic disperser (ALEX corporation Ltd. make and Ultrasonic generator, frequency 25 KHz, 600W), it made undercoating solution A.

#### 【0171】

[Chemical Formula 19]

#### 【0172】

Melting (Manufacturing colloidal tin oxide dispersion) chloride second tin hydrate 65g, in water/ethanol mixed solution 2000 ml, it manufactured homogeneous solution.

Next, this was boiled, coprecipitate was acquired.

It removed precipitate which it forms due to decantation, several times water wash did with distilled water.

distilled water is added to precipitate where it drips silver nitrate in distilled water which washed precipitate, is not reaction of chlorine ion and after verifying, washed, total amount is designated as 2000 ml.

更に、30%アンモニア水を 40ml 添加し、水溶液を加温して、容量が 470ml になるまで濃縮してコロイド状酸化スズ分散液を調製した。

【0173】

(下引塗布液 B)前記コロイド状酸化スズ分散液 37.5g、n-ブチルアクリレート 20 質量%、t-ブチルアクリレート 30 質量%、スチレン 27 質量%及び 2-ヒドロキシエチルアクリレート 28 質量%の共重合体ラテックス液(固形分 30%)3.7g、n-ブチルアクリレート 40 質量%、スチレン 20 質量%、グリシジルメタクリレート 40 質量%の共重合体ラテックス液(固形分 30%)14.8g と界面活性剤 UL-1 の 0.1g を混合し、水で 1000ml に仕上げて下引塗布液 B とした。

【0174】

(感光層面側及びバック面側の塗布)[感光層面側の塗布]前記調製した各感光層塗布液及び各表面保護層塗布液を用いて、下引層 a の上に支持体側から感光層及び表面保護層を、それぞれ押し出しコーターを用いて、同時重層塗布することにより銀塩光熱写真ドライイメージング材料試料 No.1~No.17 を作製した。

なお、塗布銀量は  $1.5\text{g/m}^2$ 、または、乾燥温度  $75\text{ deg C}$ 、露点温度  $10\text{ deg C}$  の乾燥風を用いて、5 分間乾燥を行った。

表面保護層が乾燥膜厚として  $1.4\text{ }\mu\text{m}$  になる様に行った。

【0175】

[バック面側の塗布]上記調製したバック面塗布液を、それぞれ乾燥膜厚が  $3\text{ }\mu\text{m}$  になるように押し出しコーターを用いて塗布、乾燥を行った。

乾燥温度は  $100\text{ deg C}$ 、露点温度  $10\text{ deg C}$  の乾燥風を用いて 5 分間かけて乾燥した。

【0176】

《銀塩光熱写真ドライイメージング材料の評価》上記作製した熱現像感光材料試料 No.1~No.17 について、以下の方法にて特性評価を行った。

【0177】

(Dmin、Dmax 及び感度の測定)上記作製した各

Furthermore, until 30% ammonia water 40 ml is added, aqueous solution was heated, volume 470 ml ago, concentrating, it manufactured colloidal tin oxide dispersion.

[0173]

(undercoating solution B ) aforementioned colloidal tin oxide dispersion 37.5g、 n- butyl acrylate 20 mass%、 t-butyl acrylate 30 mass%、 styrene 27 mass% and 2 -hydroxyethyl acrylate 28 mass% copolymer latex solution (solid component 30% ) copolymer latex solution of 3.7 g、 n- butyl acrylate 40 mass%、 styrene 20 mass%、 glycidyl methacrylate 40 mass% (solid component 30% ) it mixed 0.1 g of 14.8 g and boundary surfactant UL-1, with water finished in 1000 ml and made undercoating solution B.

[0174]

(Coating fabric of photosensitive layer surface side and back surface side ) {Coating fabric of photosensitive layer surface side } description above making use of each photosensitive layer coating solution and each surface-protecting layer coating solution which are manufactured, silver salt optical thermal photograph dry imaging material specimen No.1~No.17 was produced on the subbing layer a photosensitive layer and surface-protecting layer, respectively making use of extrusion coater, by simultaneous double layer coating doing from support side.

Furthermore, coated silver amount did 5 min drying making use of  $1.5\text{ g/m}^2$ 、 or dry air of drying temperature  $75\text{ deg C}$ 、 dew point temperature  $10\text{ deg C}$ .

In order surface-protecting layer  $1.4\text{ }\mu\text{m}$  as dry film thickness, it did.

[0175]

In order {Coating fabric of back surface side } description above back surface coating solution which is manufactured, for the respective dry film thickness to become  $3\text{ }\mu\text{m}$ , coating fabric、 drying was done making use of extrusion coater.

drying temperature 5 min applying making use of dry air of  $100\text{ deg C}$ 、 dew point temperature  $10\text{ deg C}$  it dried.

[0176]

characteristic evaluation was done with method below [evaluation of silver salt optical thermal photograph dry imaging material ] description above concerning photothermographic material specimen No.1~No.17 which is produced.

[0177]

(Measurement of Dmin、 Dmax and sensitivity ) description

熱現像感光材料を半切りサイズに加工した後、  
各々の試料を 810nm の半導体レーザーで像様  
露光を施した。

なお、露光においては、試料の露光面と露光レ  
ーザー光の角度は 80 度とし、また、レーザーの  
出力は、57.45mm/sec、30mW とし、高周波重量  
を縦マルチモードで出力した。

熱現像処理は、ヒートドラムを用いて均一加熱  
を行い、処理条件は、125 deg C、13.5 秒で行っ  
た。

以上のようにして作製した熱現像処理済み試料  
の濃度を光学濃度計(コニカ社製 PD-82)で測  
定し、濃度 D と露光量  $\text{Log}(1/E)$  からなる特性曲  
線を作製し、最小濃度(カブリ濃度)及び感度を  
測定した。

なお、感度は最小濃度(カブリ濃度)より 1.0 高い  
濃度を与える露光量の逆数の対数を感度と定  
義した。

試料 No.1 を基準 100 とする相対値で示す。

#### 【0178】

(生保存性の評価)作製した熱現像感光材料を  
内部が 25 deg C で湿度 55%に保たれた密閉容  
器中に入れた後 55 deg C で 7 日間経時保存し  
た(強制経時)。

比較として同じ熱現像感光材料を 25 deg C で湿  
度 55%にて遮光容器中に 7 日経時保存した。

これらの試料をセンチメトリの評価に用いた  
ものと同じ処理を行い、カブリ部分の濃度を測  
定した。

$\Delta D_{\text{min}}$ (カブリの増加)=(強制経時のカブリ)-(比  
較用経時のカブリ)を算出し感光材料の生保存  
性をみた。

試料 No.1 を基準 100 とする相対値で示す。

#### 【0179】

(画像の耐光性の評価)現像処理をした感光材  
料を更に 25 deg C 55%の室温下で 7 日間蛍光  
灯下に放置した後で、最小濃度部分( $D_{\text{min}}$ )の  
光学濃度変化

above after processing each photothermographic material  
which is produced in semi-cutting size, each specimen image  
exposure was administered with semiconductor laser of 810  
nm.

Furthermore, exposed surface of specimen and angle of  
exposure laser light made 80 degrees at time of exposing, in  
addition, output of laser made 57.45 mm/sec, 30 mW,  
outputted high frequency superimposition with vertical  
multiple modes.

thermal developing process did uniform heating making use  
of heat drum, did processing condition, with 125 deg C, 13.5  
second.

Produces concentration of thermal developing process  
specimen was measured with optical densitometer (Konica  
Corp. (DB 69-055-2815) supplied PD-82), like above  
characteristic curve which consists of concentration D and  
exposure dose  $\text{Log}(1/E)$  was produced, minimum  
concentration (fog concentration) and sensitivity was  
measured.

Furthermore, sensitivity minimum concentration (fog  
concentration) sensitivity defined logarithm of the inverse of  
exposure dose which a 1.0 gives higher concentration.

It shows with relative value which designates specimen No.1  
as reference 100.

#### 【0178】

(evaluation of fresh storage property) after inserting in sealed  
container which internal being 25 deg C, is maintained  
photothermographic material which is produced at humidity  
55% 7 day storage over time it did with 55 deg C, (forced  
ageing).

Same photothermographic material with 25 deg C with  
humidity 55% 7 day storage over time was done in light  
blocking canister as comparison.

It treated similarly as those which use these specimen for  
evaluation of sensitometry, measured concentration of fog  
portion.

The:  $\Delta D_{\text{min}}$  (Increase of fog) = (fog of forced ageing) - it  
calculated (fog of passage of time for comparison) and looked  
at fresh storage property of photosensitive material.

It shows with relative value which designates specimen No.1  
as reference 100.

#### 【0179】

photosensitive material which does (evaluation of light  
resistance of image) development furthermore after under  
room temperature of 25 deg C 55% leaving under 7 day  
fluorescent lamp, optical density change of minimum  
concentration portion ( $D_{\text{min}}$ )



$\Delta D_{min} = (\text{処理後の } D_{min}) - (\text{処理前の } D_{min})$ を算出した。

【0180】

尚、使用した光源台上の温度は 45 deg C、8000Lux であった。

試料 No.1 を基準 100 とする相対値で示す。

【0181】

(現像温度変動耐性)現像温度 125 deg C を 122 deg C と 128 deg C にして現像した。

これらの試料をセンチメートルの評価に用いたものと同じ処理を行い、カブリ部分の濃度を測定した。

$\Delta D_{min}(\text{カブリの増加}) = (128 \text{ deg C 現像時のカブリ}) - (122 \text{ deg C 現像時のカブリ})$

を算出し感光材料の現像温度変動耐性をみた。

試料 No.1 を基準 100 とする相対値で示す。

【0182】

結果を表 3 に示す。

【0183】

【表 3】

concentration portion ( $D_{min}$ )

The:de  $D_{min} = (D_{min} \text{ after treating}) - (D_{min} \text{ before treating})$  was calculated.

[0180]

Furthermore temperature on light source table which is used was 45 deg C、8000 lux.

It shows with relative value which designates specimen No.1 as reference 100.

[0181]

You developed (developing temperature fluctuation resistance ) developing temperature 125 deg C in 122 deg C and 128 deg C.

It treated similarly as those which use these specimen for evaluation of sensitometry, measured concentration of fog portion.

:de  $D_{min} (\text{Increase of fog}) = (\text{fog at time of 128 deg C development}) - (\text{fog at time of 122 deg C development})$

It calculated and looked at developing temperature fluctuation resistance of photosensitive material.

It shows with relative value which designates specimen No.1 as reference 100.

[0182]

Result is shown in Table 3.

[0183]

[Table 3]

No.	Dmin	感度	Dmax	生保存性	耐光性	現像温度 変動耐性	備 考
1	100	100	100	100	100	100	比 較
2	77	110	103	52	56	69	本発明
3	64	120	109	45	47	58	本発明
4	59	118	108	43	47	56	本発明
5	58	117	106	42	45	55	本発明
6	63	119	107	44	48	57	本発明
7	74	115	105	49	57	65	本発明
8	55	120	111	35	39	51	本発明
9	62	120	110	37	38	49	本発明
10	61	118	108	35	36	48	本発明
11	73	116	106	48	55	61	本発明
12	53	122	112	32	34	46	本発明
13	59	119	108	39	37	48	本発明
14	62	121	111	40	38	50	本発明
15	55	117	108	36	34	47	本発明
16	95	96	99	108	105	102	比 較
17	121	89	100	90	89	103	比 較

## 【0184】

表 3 より本発明の試料は低カブリ高感度で、最高濃度が高い。

現像後の耐光性も良好し、かつ熱現像感光材料の現像前の保存安定性が優れ、更に現像温度のバラツキの影響も少ないことがわかる。

又、一般的に銀色調剤として使用されるテトラクロロフタル酸を用いた場合、カブリが上昇し、本発明の効果を示さないことがわかる。

## 【0185】

## 実施例 2

感光性ハロゲン化銀乳剤 2 の調製上記実施例 1 に記載感光性ハロゲン化銀乳剤 1 と同じように調製するが、硫黄増感剤トリフェニルスルフィドを  $1.7 \times 10^{-5}$  モル/Ag モル添加して、60 deg CpH7 で 2 時間かかって化学増感を行った後、冷却セットした。

これを感光性ハロゲン化銀乳剤 2 とする。

## 【0186】

{粉末有機銀塩-2の調製} 4720mlの純水にベヘン酸 104.6g、アラキジン酸 54.2g、ステアリン酸 34.9g、パルミチン酸 1.8g を 80 deg C で溶解した。

## 【0184】

specimen of this invention with low fog high sensitivity, maximum concentration is higher than Table 3.

light resistance after developing and satisfactory it does, at same time storage stability before developing photothermographic material is superior, furthermore influence of variation of developing temperature are little, understands .

When tetrachlorophthalic acid which also, generally is used as silver color pitch medicine is used, fog rises, effect of this invention is not shown, understands .

## 【0185】

## Working Example 2

It manufactures in same way as statement photosensitive silver halide emulsion 1 in the manufacturing above-mentioned Working Example 1 of photosensitive silver halide emulsion 2, but  $1.7 \times 10^{-5}$  mole/Ag mole adding sulfur sensitizer triphenyl sulfides, 2 hours catching with 60 deg CpH 7, after doing chemical sensitization , the cold setting it did.

This is designated as photosensitive silver halide emulsion 2.

## 【0186】

{Manufacturing powder organic silver salt-2 } behenic (docosanoic ) acid 104.6g、 arachidic acid 54.2g、 stearic acid 34.9g、 palmitic acid 1.8g was melted in pure water of 4720 ml with 80 deg C.

次いで、高速で攪拌しながら 1.5 モル/L の水酸化ナトリウム水溶液 540.2ml を添加し、濃硝酸 6.9ml を加えた後、55 deg C に冷却して有機酸ナトリウム溶液を得た。

該有機酸ナトリウム溶液の温度を 55 deg C に保ったまま、銀として 0.038 モル相当の上記感光性ハロゲン化銀乳剤 2 と純水 450ml を添加し、5 分間高速で攪拌した。

次に 1 モル/L の硝酸銀溶液 760.6ml を 2 分間かけて添加し、さらに 10 分間高速で攪拌した後、濾過により水溶性塩類を除去した。

その後、濾液の電導度が  $2 \mu\text{S/cm}$  になるまで脱イオン水による水洗、濾過を繰り返し、遠心脱水を行った後、質量の減少がなくなるまで加熱した窒素気流下で乾燥を行った。

粉末有機銀塩-2 を得た。

【0187】

【感光性乳剤分散液-2 の調製】ポリビニルブチラール粉末(Monsanto 社 Butvar B-79)14.57g をメチルエチルケトン(以降、MEK と略す)1457g に溶解し、ディゾルバー型ホモジナイザーにて攪拌しながら、500g の粉末有機銀塩-2 を徐々に添加して十分に混合した。

その後 1mm 径の Zr ビーズ(東レ製)を 80% 充填したメディア型分散機(gettzmänn 社製)にて周速 13m、ミル内滞留時間 0.5 分間にて分散を行った。

このように感光性乳剤分散液-2 を調製した。

【0188】

(塗布液の調製)

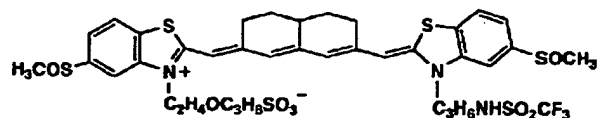
赤外増感色素 2 の調製

1.4mg の赤外増感色素 1 及び 7.5mg の赤外増感色素 2、1.488g の 2-クロロ-安息香酸、2.779g の安定剤 2 を 31.3ml の MEK に暗所にて溶解し赤外増感色素液 2 を調製した。

【0189】

【化 20】

赤外増感色素 2



Next, while agitating with high speed, it added sodium hydroxide water solution 540.2 ml of 1.5 mole/liter, after adding concentrated nitric acid 6.9 ml, cooling in 55 deg C, it acquired organic acid sodium solution.

It added 0.038 mole suitable above-mentioned photosensitive silver halide emulsion 2 and pure water 450 ml while temperature of said organic acid sodium solution is maintained at 55 deg C, as silver, agitated with 5 min high speed.

2 min applying silver nitrate solution 760.6 ml of 1 mole/liter next, it added, it removed the water soluble salt furthermore after agitating with 10 min high speed, with filtration.

After that, until electrical conductivity of filtrate becomes  $2 \mu\text{S/cm}$ , water wash, filtration is repeated with deionized water, after doing centrifugal dewatering, until decrease of mass is gone, it dried under nitrogen stream which is heated.

powder organic silver salt-2 was acquired.

【0187】

While {Manufacturing photosensitive emulsion dispersion-2 } poly (vinyl butyral ) powder (Monsanto corporation Butvar B-79 ) methylethyl ketone (Later, MEK you abbreviate. ) melting 14.57 g in 1457 g, agitating with dissolver type homogenizer, adding powder organic silver salt-2 of 500 g gradually, it mixed to fully.

After that Zr beads (Toray Industries Inc. (DB 69-053-5422 ) make) of 1 mm diameter 80% with media type dispersing machine (gettzmänn supplied ) which is filled it dispersed with residence time 0.5 min inside perimeter speed 13m, mill.

This way photosensitive emulsion dispersion-2 was manufactured.

【0188】

(Manufacturing coating solution )

Manufacturing infrared sensitizing dye liquid 2

1.4 infrared sensitizing dye 1 of mg and 2 -chloro-benzoic acid, 2.779g stabilizer 2 of infrared sensitizing dye 2, 1.488g of 7.5 mg were melted in MEK of 31.3 ml with dark place and the infrared sensitizing dye liquid 2 was manufactured.

【0189】

【Chemical Formula 20】

【0190】

## 添加液 a2 の調製

還元剤は表 4 に記載するように添加し、1.54g の 4-メチルフタル酸、0.48g の 赤外染料 1 を MEK110g に溶解し添加液 a2 とした。

【0191】

## 感光上層塗布液の調製

前記感光性乳剤分散液 -2 を (50g) および MEK15.11g を攪拌しながら 17 deg C に保温し、ビス(ジメチルアセトアミド)ジブロモプロメイト (10%メタノール溶液)0.32g を加え、1 時間攪拌した。

続いて、実施例 1 で作製した安定剤液 0.34g を添加して 10 分間攪拌した後、2.0g の赤外増感色素液 2 を添加して 1 時間攪拌した。

その後、温度を 13 deg C まで降温し、さらに 25 分攪拌した。

安定剤-3 の 0.2%メタノール溶液を 2g 添加した。

5 分後、バインダー樹脂としてポリビニルアセタール樹脂 P-1 を 13.31g 添加して 30 分攪拌した後、テトラクロロフタル酸(9.4 質量%MEK 溶液)1.084g を添加して 15 分間攪拌した。

さらに攪拌を続けながら、1.6ml の DesmodurN3300/モーベイ社製の脂肪族イソシアネート(10%MEK 溶液)、12.43g の添加液 a2、4.27g の実施例 1 で作製した添加液 b、一般式 (1)の化合物を表 4 に示すように順次添加し攪拌することにより感光層塗布液 No.19~No.28 を得た。

なお、No.18 の塗布液は実施例 1 の感光性乳剤分散液 1(未化学増感のハロゲン化銀)を用いて調液した。

【0192】

## 感光下層塗布液の調製

No.18 の下層塗布液は実施例の試料 No.18 上層と同じ方法で下層塗布液を調製した。

但し、色増感を施さないことと、塗布液の調液終了時に 0.015 モル/Ag モルの下記省銀化剤の化合物 S を添加したことにした。

試料 No.19~No.28 の感光層下層として用いた。

【0190】

## Manufacturing added liquid a2

As stated in Table 4, it added reductant, melted 4 -methyl phthalic acid, 0.48g infrared dye 1 of 1.54 g in MEK 110 g and made added liquid a2.

【0191】

## Manufacturing exposure to light top layer coating solution

While (50 g ) and agitating MEK 15.11g, temperature-holding it did aforementioned photosensitive emulsion dispersion-2 in 17 deg C, 1 hour it agitated bis (dimethylacetamide ) dibromopro May jp7 (10% methanol solution ) including 0.32 g.

Consequently, adding stabilizer liquid 0.34g which is produced with Working Example 1, 10 min after agitating, adding infrared sensitizing dye liquid 2 of 2.0 g, 1 hour itagitated.

After that, cooling it did temperature to 13 deg C, furthermore 25 min agitated.

0.2% methanol solution of stabilizer-3 2 g was added.

13.31 g adding polyvinyl acetal resin P-1 5 min later, as binder resin, 30 min after agitating, tetrachlorophthalic acid (9.4 mass% MEK solution ) adding 1.084 g, 15 min itagitated.

Furthermore while continuing churning, as DesmodurN3300/ Mho of 1.6 ml べ aliphatic isocyanate of I supplied (10% MEK solution ), shown compound of added liquid b, General Formula (1) which it produces with Working Example 1 of added liquid a2, 4.27g of 12.43 g in Table 4, sequential it added and it acquired photosensitive layer coating solution No.19~No.28 by agitating.

Furthermore, solution preparation it did coating solution of No.18 making use of the photosensitive emulsion dispersion 1 (silver halide of non chemical sensitization ) of Working Example 1.

【0192】

## Manufacturing exposure to light bottom layer coating solution

bottom layer coating solution of No.18 manufactured bottom layer coating solution with same method as specimen No.18 top layer of Working Example.

However, it made thing which adds compound S of below-mentioned economical silver conversion agent of 0.015 mole/Ag mole at time of solution preparation end of thing and coating solution which do not administer color sensitization.

It used as photosensitive layer bottom layer of specimen No.19~No.28

No.19~No.28.

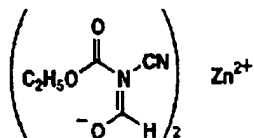
[0193]

[0193]

[化 21]

[Chemical Formula 21]

化合物S



[0194]

[0194]

[表面保護層塗布液]MEK を 865g 攪拌しながら、セルロースアセテートブチレート(Eastman Chemical 社製、CAB171-15)を 96g、ポリメチルメタクリル酸(ローム&ハース社製、パラロイド A-21)を 4.5g、ベンゾトリアゾールを 1.0g、F 系活性剤(旭硝子社製、サーフロン KH40)を 1.0g 添加し溶解した。

While 865 g agitating {surface-protecting layer coating solution } MEK, cellulose acetate butanoate (Eastman Chemical supplied, CAB17 1- 15 ) 96 g, poly methyl methacrylic acid (Rohm&Haas supplied, Paraloid A-21 ) 4.5 g, benzotriazole 1.0 g it added 1.0 g, F-based surfactant (Asahi Glass Co. Ltd. (DB 69-055-3888 ) supplied, Surfron KH40 ) and melted.

次に上記実施例 1 のマット剤分散液 30g を添加して攪拌しながら、一般式(1)の化合物を表 4 記載のように添加して、表面保護層塗布液 No.18~No.28 を調製した。

Adding matte agent dispersion 30g of above-mentioned Working Example 1 next, while agitating, as stated compound of General Formula (1) in Table 4, adding, it manufactured surface-protecting layer coating solution No.18~No.28.

[0195]

[0195]

[表 4]

[Table 4]

No.	一般式(1) の化合物	添加量 モル/A g モル	添加層	一般式 (S)(T)(A) の化合物	添加量 モル/A g モル	備 考
18	—	—	—	比較還元剤	0.35	比 較
19	17	0.010	保護層	1-14	0.35	本発明
20	20	0.010	保護層	1-24	0.35	本発明
21	20	0.015	保護層	1-28	0.35	本発明
22	25	0.015	保護層	1-68	0.35	本発明
23	23	0.015	上層乳剤層	1-3	0.35	本発明
24	23	0.015	上層乳剤層	1-14	0.40	本発明
25	24	0.010	上層乳剤層	1-24	0.35	本発明
26	24	0.015	上層乳剤層	1-45	0.40	本発明
27	39	0.015	上層乳剤層	1-61	0.35	本発明
28	4-メチルフタル酸	0.015	上層乳剤層	比較還元剤	0.35	比 較

[0196]

[0196]

[感光層面側の塗布]前記調製した各感光層塗布液及び各表面保護層塗布液を用いて、支持体側から下引き層、感光層下層、感光層上層及び表面保護層の順で構成する。

From support side it consists order of subbing layer, photosensitive layer bottom layer, photosensitive layer top layer and surface-protecting layer {Coating fabric of photosensitive layer surface side }description above making use of each photosensitive layer coating solution and each surface-protecting layer coating solution which

下引き層は予め塗布して置き、乳剤層及び保護層はそれぞれ押し出しコーターを用いて、同時重層塗布することにより銀塩光熱写真ドライイメージング材料試料 No.18~No.28 の感光層は 2 層塗布で、下層(支持体側)が塗布銀量として  $0.33\text{g/m}^2$ 、感光層上層(表面保護層側)が塗布銀量として  $0.67\text{g/m}^2$ 、または、乾燥温度  $75\text{ deg C}$ 、露点温度  $10\text{ deg C}$  の乾燥風を用いて、5 分間乾燥を行った。

表面保護層が乾燥膜厚として  $1.45\text{ }\mu\text{m}$  になる様に行った。

【0197】

[バック面塗布液の調製]試料 No.18~No.28 のバック面は実施例 1 と同様な方法で調液し、塗布試料を作った。

【0198】

評価方法は下記の高照度不軌、銀色調以外は、実施例 1 と同様にして得た。

なお、結果は試料 No.18 を基準 100 とする相対値で示す。

【0199】

(高照度不軌の評価)

露光条件 A:  $30.64\text{mm/sec}$ 、 $16\text{mW}$  で露光する

露光条件 B:  $57.45\text{mm/sec}$ 、 $30\text{mW}$  で露光する

露光条件 A と B の高照度感度の差が小さい程、照度不軌性能が優れる。

なお、高照度感度は最小濃度(カブリ濃度)より 2.5 高い濃度を与える露光量の逆数の対数を高照度感度と定義した。

【0200】

(銀色調の評価)上記の方法で露光現像した。

試料の現像後の濃度が  $1.1 \pm 0.05$  になるように露光現像した試料を作製した。

光学濃度  $D=1.1 \pm 0.05$  における JIS Z 8729 で規定される色相角  $h_{ab}$  により求められる。

aremanufactured.

subbing layer did precoating,  $0.33\text{ g/m}^2$ 、photosensitive layer top layer (surface-protecting layer side) did 5 min drying making use of  $0.67\text{ g/m}^2$ 、or dry air of drying temperature  $75\text{ deg C}$ 、dew point temperature  $10\text{ deg C}$  as coated silver amount, as for emulsion layer and protective layer doing by respectively making use of extrusion coater, the simultaneous double layer coating photosensitive layer of silver salt optical thermal photograph dry imaging material specimen No.18~No.28 with 2 layers coating fabric, bottom layer (support side) as coated silver amount.

In order surface-protecting layer  $1.45\text{ }\mu\text{m}$  ago as dry film thickness, it did.

【0197】

solution preparation it did back surface of {Manufacturing back surface coating solution} specimen No.18~No.28 with Working Example 1, and the same method made application sample.

【0198】

evaluation method below-mentioned high illumination lawlessness, acquired other than silver color pitch, in same way as Working Example 1.

Furthermore, it shows result with relative value which designates specimen No.18 as reference 100.

【0199】

(evaluation of high illumination lawlessness)

It exposes with exposure condition A:  $30.64\text{ mm/sec}$ 、 $16\text{ mW}$

It exposes with exposure condition B:  $57.45\text{ mm/sec}$ 、 $30\text{ mW}$

When difference of high illumination sensitivity of exposure condition A and B is small, the illumination lawlessness performance is superior.

Furthermore, high illumination sensitivity minimum concentration (fog concentration) high illumination sensitivity defined logarithm of the inverse of exposure dose which a 2.5 gives higher concentration.

【0200】

exposure and development it did with (evaluation of silver color pitch) above-mentioned method.

In order for concentration after developing specimen 1.1 to become  $\pm 0.05$ , specimen which exposure and development is done was produced.

It is furthermore sought from hue  $h_{ab}$  which is stipulated with the JIS Z 8729 in optical density  $D=1.1 \pm 0.05$ .

As for evaluation standard range of ha b,

```
*: 200 deg <ha b>>>>>>>>>>
```

{0201}

[Table 5]

No.	D <sub>min</sub>	感度	生存存性	耐光性	高照度不軌感度差	銀色調	備 考
18	100	100	100	100	100	△	比 較
19	58	138	47	44	42	○	本發明
20	54	140	45	41	40	○	本發明
21	38	146	34	35	33	◎	本發明
22	40	145	36	37	35	◎	本發明
23	38	145	35	36	37	◎	本發明
24	37	144	33	33	35	◎	本發明
25	49	143	42	39	39	◎	本發明
26	35	147	32	31	30	◎	本發明
27	36	144	33	32	31	◎	本發明
28	112	95	109	108	99	○	比 較

[0202]

As been clear from Table 5 , as for specimen which possesses the constitution of this invention, fog concentration was low vis-a-vis comparative article, was a sufficient sensitivity, illumination lawlessness and silver color pitch were superior well.

In addition, gradation;ga of specimen of this invention is suitable for medical exposure to light sensitive material with 3 - 5, understood .

[0203]

**[Effects of the Invention]**

With this invention, fog was low with high sensitivity, storage property of the image was superior, silver salt optical thermal photograph dry imaging material and where the storage stability is satisfactory it was possible to offer image formation method.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**